



Application des méthodes d'analyse multivariées à la détection quantitative de gaz par microcapteurs à base de dioxyde d'étain

Nicolas Perdreau

► To cite this version:

Nicolas Perdreau. Application des méthodes d'analyse multivariées à la détection quantitative de gaz par microcapteurs à base de dioxyde d'étain. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000. Français. NNT : . tel-00820773

HAL Id: tel-00820773

<https://theses.hal.science/tel-00820773>

Submitted on 6 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Nicolas PERDREAU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

dans la spécialité de **GENIE DES PROCÉDES**

**APPLICATION DES METHODES D'ANALYSE MULTIVARIABLES
A LA DETECTION QUANTITATIVE DE GAZ PAR
MICROCAPTEURS A BASE DE DIOXYDE D'ETAIN.**

Soutenue à Saint-Etienne le 17 janvier 2000.

Composition provisoire du jury

| | | |
|-----------|---|-------------|
| Messieurs | Michel RIBES | Président |
| Mesdames | Nicole JAFFREZIC Véronique BELLON- MAUREL | Rapporteurs |
| Messieurs | Patrick MIELLE René LALAUZE Philippe BREUIL Christophe PIJOLAT | Examineurs |

THESE

Présentée par

Nicolas PERDREAU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

dans la spécialité de **GENIE DES PROCÉDES**

**APPLICATION DES METHODES D'ANALYSE MULTIVARIABLES
A LA DETECTION QUANTITATIVE DE GAZ PAR
MICROCAPTEURS A BASE DE DIOXYDE D'ETAIN.**

Soutenue à Saint-Etienne le 17 janvier 2000.

Composition provisoire du jury

| | | |
|-----------|---|-------------|
| Messieurs | Michel RIBES | Président |
| Mesdames | Nicole JAFFREZIC Véronique BELLON- MAUREL | Rapporteurs |
| Messieurs | Patrick MIELLE René LALAUZE Philippe BREUIL Christophe PIJOLAT | Examineurs |

Que toutes les personnes qui m'ont aidé dans mes travaux de recherches ainsi que celles qui ont accepté de les juger, trouvent ici le témoignage de toute ma reconnaissance.

SOMMAIRE

| | |
|--------------------------|----------|
| Introduction..... | 1 |
|--------------------------|----------|

Chapitre 1

| | |
|--|-----------|
| Présentation des microcapteurs de gaz et des méthodes d'analyse multivariables..... | 3 |
| 1. Détection de gaz et microcapteurs | 4 |
| 2. Justification des gaz étudiés..... | |
| 2.1. Le choix | 6 |
| 2.2. Principales données techniques | 6 |
| 3. Comportement du dioxyde d'étain en présence de gaz..... | 6 |
| 3.1. Principes fondamentaux..... | |
| 3.1.1. Interaction solide- gaz..... | 7 |
| 3.1.2. Adsorption | 8 |
| 3.1.3. Cas du solide semi-conducteur..... | 9 |
| 3.2. Conductivité du SnO ₂ | 10 |
| 3.2.1. Nature polycristalline..... | 11 |
| 3.2.2. De l'élément sensible au capteur..... | 12 |
| 3.2.3. Définition des signatures $G = f(T)$ | 13 |
| 3.3. Mode d'élaboration de l'élément sensible SnO ₂ | 14 |
| 3.3.1. Obtention du dioxyde d'étain fritté..... | 15 |
| 3.3.2. Obtention du dioxyde d'étain en couches minces..... | 17 |
| 3.3.2.1 Evaporation réactive ou dépôt chimique en phase vapeur ?..... | 15 |
| 3.3.2.2 Evaporation réactive de l'étain en dioxyde d'étain..... | 17 |
| 3.3.3. Modifications physico-chimiques du dioxyde d'étain | 18 |
| 3.3.3.1 Exemple de modification par traitement SO ₂ | 18 |
| 3.3.3.2 Dopage par des métaux nobles..... | 19 |
| 3.4. Performances recherchées..... | 21 |
| 4. Méthodes d'analyse multivariables..... | 21 |
| 4.1. Quelques définitions | |
| 4.1.1. Analyse multivariables ou chimiométrie ? | 22 |
| 4.1.2. Relation entre conductances électriques, températures et concentrations de gaz..... | 23 |
| 4.2. Méthode générale | |
| 4.2.1. Principe | 23 |
| 4.2.2. Centrage et normalisation | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3. Méthodes matricielles | 25 |
| 4.3.1. "Classic least square" (CLS) ou K- matrice..... | 26 |
| 4.3.2. "Inverse least square" (ILS) ou P- matrice | 27 |
| 4.3.3. Principe de l'analyse de facteurs..... | 28 |
| 4.3.4. "Principal component regression" (PCR)..... | 30 |
| 4.3.5. "Partial least square" (PLS)..... | 30 |
| 4.4. Réseaux de neurones ("artificial neural networks", ANNs) | 32 |
| 4.4.1. Généralités..... | 33 |
| 4.4.2. Définition du réseau de neurones utilisé: rétropropagation | 35 |
| 4.5. Optimisation de la complexité du modèle | 38 |
| 4.6. Présentation et évaluation des résultats de prédiction | 39 |
| 5. Etat actuel du sujet au niveau international | 40 |
| 5.1. Les gaz | 40 |
| 5.2. Les capteurs..... | 41 |
| 5.3. Les différents algorithmes | 43 |
| 5.4. Les méthodes de pré- traitement..... | 44 |
| 5.5. Les objectifs: classification ou prédiction | 46 |
| 6. Conclusions..... | 46 |

Chapitre 2

| | |
|---|-----------|
| Bancs de mesures et leurs impacts sur les signatures de gaz $G=f(T)$..... | 47 |
| 1. Banc de vieillissement | 48 |
| 2. Banc de mesures par pointes | 49 |
| 3. Banc d'acquisition automatique..... | 51 |
| 3.1. Définition des systèmes d'exploitation..... | 52 |
| 3.1.1. Gestion contrôlée des concentrations de gaz. | 54 |
| 3.1.1.1 Alimentation en Air, monoxyde de carbone et méthane | 55 |
| 3.1.1.2 Système à perméation d'éthanol..... | 56 |
| 3.1.1.3 Système d'humidification | 57 |
| 3.1.2. Système de gestion d'acquisition des températures et conductances | 58 |
| 3.2. Validation du banc | 59 |
| 3.2.1. Evaluation des erreurs sur les mesures de conductance..... | 61 |
| 3.2.2. Evaluation des erreurs sur les concentrations | 62 |
| 3.3. Procédure d'acquisition du signal | 63 |
| 4. Effets parasites sur le signal $G=f(T)$ | 64 |
| 4.1. Influence de l'humidité | 65 |
| 4.1.1. Effet journalier | 66 |
| 4.1.2. Effet d'accumulation d'humidité | 67 |
| 4.1.3. Effets de l'humidité sur les signatures $G=f(T)$ | 68 |
| 4.2. Influences réciproques des capteurs | 69 |
| 4.3. Influence du débit..... | 70 |
| 4.4. Détermination du temps de palier de température | 71 |
| 4.5. Influences du temps de descente en température..... | 72 |
| 5. Conclusions..... | 73 |

Chapitre 3

| | |
|---|-----------|
| Développement de "microcapteurs" de gaz et effets sur les signatures $G=f(T)$ | 69 |
| 1. Conditions de fabrications | 70 |
| 1.1. Prise de contact électrique sur un microbarreau fritté | 71 |
| 1.2. Différents substrats utilisés | 71 |
| 2. Influences des paramètres de fabrication sur les signatures $G=f(T)$ | 72 |
| 2.1. Rappel du mode d'acquisition du signal | 73 |
| 2.2. Importance de l'étude sur les signatures $G=f(T)$ | 74 |
| 2.3. Microbarreaux de SnO_2 fritté | 74 |
| 2.3.1. Influence de la nature des Contacts électriques | 76 |
| 2.3.2. Influence de la nature du substrat | 76 |
| 2.4. Couches minces de SnO_2 | 77 |
| 2.4.1. Influences de la pression totale et de la masse d'étain évaporée | 78 |
| 2.4.2. Influence du dépôt d'une couche de platine supplémentaire | 79 |
| 2.4.3. Influence du substrat | 79 |
| 3. Reproductibilité des capteurs | 80 |
| 3.1. Couches minces sur substrat bâton Al_2O_3 | 81 |
| 3.2. Microbarreaux de SnO_2 fritté | 81 |
| 4. Stabilité du capteur au cours du temps | 83 |
| 4.1. Sources bibliographiques | 85 |
| 4.2. Influence de l'humidité | 86 |
| 4.3. Influence du cycle de chauffage | 88 |
| 4.4. Evolutions des capteurs avec des couches minces de SnO_2 | 88 |
| 4.5. Evolution des capteurs à base de SnO_2 fritté ("or organométallique") | 91 |
| 5. Conclusions | 91 |

Chapitre 4

Modélisations pour la détermination quantitative des concentrations de gaz

| | |
|--|-----------|
| à partir des mesures de conductances électriques $G=f(T)$ | 93 |
| 1. Caractérisations mathématiques des résultats expérimentaux $G=F(T,C)$ | 94 |
| 1.1. Description générale des courbes $G=f(T,C)$ | 96 |
| 1.2. Non linéarité de $G=f(T,C)$ | 96 |
| 1.2.1. Un seul gaz | 98 |
| 1.2.2. Effets de mélange | 98 |
| 2. Modèles de connaissance | 98 |
| 2.1. Modèle de type puissance | 99 |
| 2.1.1. Modèle de Clifford et Tuma | 99 |
| 2.1.2. Application sur nos courbes expérimentales $G=f(T,C)$ | 100 |
| 2.2. Modèle physico-chimique | 101 |
| 2.2.1. Présentation du modèle | 102 |
| 2.2.2. Etude isotherme d'un seul gaz | 103 |
| 2.2.3. Influence de la température avec un seul gaz | 103 |
| 2.2.4. Cas de mélanges binaires: étude isotherme | 103 |

| | |
|---|------------|
| 3. Modèles de comportement: analyse multivariables | 104 |
| 3.1. But..... | |
| 3.2. Obtention des résultats expérimentaux..... | |
| 3.2.1. Procédure d'obtention des courbes $G=f(C,T)$ | |
| 3.2.2. Définition des échantillons | 106 |
| 3.2.3. Définitions des algorithmes | |
| 3.2.4. Choix des logiciels | 107 |
| 3.3. Résultats de modélisation..... | |
| 3.3.1. Étalonnage et prédiction sur un seul et même capteur..... | |
| 3.3.2. Portabilité du modèle..... | 109 |
| 3.3.3. Stabilité du modèle..... | 111 |
| 3.3.4. Importance de l'information contenue dans les courbes $G=f(T)$ | 113 |
| 3.3.5. Détection d'événement inconnu lors du étalonnage | 117 |
| 3.4. Optimisations des performances des modèles | 122 |
| 3.4.1. Influence du choix des échantillons de étalonnage..... | 123 |
| 3.4.2. Influence du choix des variables..... | |
| 3.4.3. Pré- traitements des X- et Y- variables..... | 126 |
| 3.4.4. Autres algorithmes..... | 128 |
| 4. Application du concept à un appareillage portable de démonstration..... | 130 |
| 4.1. Conception | |
| 4.2. Mode de fonctionnement..... | 132 |
| 4.3. Test en ligne du banc automatique de mesures | 133 |
| 4.4. Test de fuites de méthane en présence d'éthanol dans un local | |
| 5. Conclusions..... | 136 |

| | |
|----------------------------------|------------|
| Conclusion générale | 139 |
|----------------------------------|------------|

| | |
|--|------------|
| Références bibliographiques. | 143 |
|--|------------|

Annexes

| | |
|---|------------|
| A Justification de l'emploi de PLS pour modéliser la relation non linéaire, | |
| Conductance électrique d'un capteur – Concentration d'un gaz..... | 149 |
| B.Détails de la formule de "deviation" utilisé avec l'algorithme PLS [36]..... | 151 |
| C. Capteurs à base de microbarreaux fritté de SnO_2 | |
| Optimisation de la température de recuit de la pâte d'Or organométallique | 152 |
| D. Capteurs à base de couches minces de SnO_2 obtenues par évaporation réactive: | |
| Optimisation de la pression totale de dépôt | 153 |
| E. Capteurs à base de microbarreaux fritté de SnO_2 (Or organométallique): | |
| Evolution au cours du temps des signatures | 154 |
| F. Essai d'élaboration et de validation d'un modèle de connaissance des capteurs de gaz..... | 155 |

INTRODUCTION

Le marché de la détection de gaz est important. Il regroupe de nombreux domaines comme par exemple la qualité de l'air, le suivi de procédés industriels ou la détection de gaz dangereux. S'il existe des appareillages d'analyse de gaz sophistiqués, fiables et précis, tels que la chromatographie en phase gazeuse, leur coûts et leur encombrement sont parfois inadaptés. L'utilisation de capteurs de petites dimensions est alors intéressante.

Depuis plusieurs années, notre laboratoire s'est spécialisé dans le développement de capteurs solides. L'un des domaines de recherches concerne plus particulièrement l'utilisation d'un matériau semiconducteur: le dioxyde d'étain (SnO_2). Ce détecteur de gaz est basé sur le principe d'une variation de conductance électrique en fonction de la température de fonctionnement et de la nature des gaz avec lesquels il est en contact.

Grâce à sa grande sensibilité aux gaz, ce type de matériau est actuellement le plus employé dans la réalisation de ces détecteurs. Il présente toutefois deux inconvénients majeurs qui sont sa faible sélectivité et la dérive du signal au cours du temps.

De très nombreuses recherches ont été entreprises depuis plus d'une quinzaine d'années dans un grand nombre de laboratoires pour essayer de palier à ces deux défauts. Ces études concernent généralement soit la meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu afin de les maîtriser, soit la modification des performances des matériaux en jouant sur leur texture et microstructure à travers leur mise en forme. Les études pour améliorer les performances du SnO_2 conduites dans le laboratoire SPIN de l'ENSM-SE s'inscrivent parfaitement dans ce type de recherche. Il faut cependant constater que malgré une amélioration notable de notre connaissance des phénomènes d'interactions solide- gaz, les verrous n'ont toujours pas été levés en ce qui concerne ces deux défauts que sont la faible sélectivité et la dérive dans le temps.

L'objectif du présent travail est de tenter de contourner l'obstacle de la faible sélectivité des capteurs à base de SnO_2 par l'utilisation judicieuse des méthodes d'analyse multivariées et en exploitant les particularités des courbes $G=f(T)$, traduisant la variation de conductance électrique du capteur en fonction de sa température. L'application de telles méthodes n'est cependant possible qu'à la condition de bien maîtriser la reproductibilité et la stabilité des capteurs. Pour cela, nous avons choisi d'appliquer ces techniques aux capteurs développés au laboratoire depuis quelques années, capteurs qui présentent des signatures $G=f(T)$ suffisamment caractéristiques pour être exploitées. Nous avons été par conséquent amenés à optimiser ces capteurs pour pouvoir maîtriser au mieux leurs performances.

Dans un premier chapitre, nous montrerons toute la complexité de la détection de gaz par capteurs à base de SnO_2 . Nous en présenterons les principes et les deux technologies d'élaboration que

nous utiliserons pour la réalisation de ce type de capteur. Nous exposerons de même les principes et les éléments clés des principales méthodes d'analyse multivariées pour définir celle qui nous semblera la plus simple et la mieux adaptée à notre problème. Nous présenterons enfin un état de l'art de l'application des techniques d'analyse multivariées à la détection de gaz par capteurs afin d'évaluer l'intérêt de nos travaux.

D'un point de vue expérimental, la grande précision requise pour la modélisation nécessitera la conception et la mise au point d'un banc automatique de mesures. Nous le présenterons dans le chapitre 2 ainsi que les autres bancs de mesures utilisés. Nous préciserons l'ensemble des paramètres à contrôler pour obtenir des signaux $G=f(T)$, répétables et précis.

Le chapitre 3 présentera le développement des capteurs en vue d'obtenir des signatures $G=f(T)$, stables, reproductibles d'un capteur à l'autre et distinctes selon chaque gaz. Nous étudierons dans ce but, deux technologies d'élaboration du SnO_2 sous la forme d'un micro- barreau fritté ou en couches minces obtenues par évaporation réactive.

Nous verrons dans la dernière partie, l'ensemble des résultats de modélisation. Nous montrerons les limites d'une modélisation dite de "connaissance", basée sur des hypothèses physico-chimiques des mécanismes mis en jeu. Nous discuterons ensuite des principaux résultats de modélisation dite de "comportement" pour en établir les possibilités et les limites. Nous montrerons ainsi la faisabilité de l'application des méthodes d'analyse multivariées à la détection de gaz avec un seul capteur ainsi que les conditions de portabilité du modèle. Nous présenterons les limites de la stabilité dans le temps du modèle ainsi que les conditions de la justesse des prédictions des concentrations de gaz. Nous utiliserons essentiellement la méthode "Partial Least Square" pour tous ces résultats. Nous comparerons les performances des modèles obtenus avec PLS avec celles des modèles obtenus avec d'autres méthodes comme les réseaux de neurones. Forts des compétences acquises en laboratoire, nous appliquerons enfin le concept à un appareillage autonome de démonstration que nous éprouverons dans un cas réel d'utilisation.

CHAPITRE 1

PRESENTATION DES MICROCAPTEURS DE GAZ ET DES METHODES D'ANALYSE MULTIVARIABLES.

Après une brève introduction, nous présenterons ici les différents éléments du sujet : les gaz, le dioxyde d'étain qui est un élément sensible aux gaz et les méthodes d'analyse multivariées. Ceci nous permettra de mieux appréhender les domaines distincts que sont la détection de gaz par le dioxyde d'étain et la modélisation du signal par chimiométrie.

Un état de l'art focalisé sur le sujet du traitement du signal des microcapteurs à base de SnO_2 par des méthodes d'analyse multivariées complétera ce chapitre.

1. DETECTION DE GAZ ET MICROCAPTEURS

Il existe de nombreuses techniques d'analyse des gaz, utilisées dans les laboratoires ou l'industrie, qui sont fiables et performantes. Toutefois, ces méthodes classiques comme la spectroscopie de masse ou la chromatographie sont souvent de grandes dimensions et mal adaptés pour certaines applications comme la détection de fuite de gaz dans une cuisine.

Depuis quatre décennies de multiples autres concepts se sont développés. En ce qui concerne les détecteurs solides, Williams et Mc Gechin [1] proposent le classement suivant:

- cellules électrochimiques
- détecteur de type catalytique (décomposition des gaz selon la température)
- détecteur à jonction semiconductrice (capteur à diode Schottky ou capacité MOS qui exploitent les variations de courant à travers une jonction)
- détecteur à variation de conductivité.

C'est ce dernier type qui nous concerne. Dès 1982, Morisson [2] en fait déjà une synthèse précise. Depuis, le nombre des publications sur les capteurs de gaz à base de semiconducteurs ne cesse d'augmenter. Yamazoé en dénombrait 101 entre 1994 et 1998 écrites uniquement par l'association des sociétés japonaises (JACS) [3].

Historiquement, le Japon est le pays du développement des microcapteurs de gaz [4] avec un marché commercial important. C'est en 1962 que Seiyama [5] présenta le premier dispositif à base de couches minces de monoxyde de Zinc (ZnO). L'adsorption de gaz inflammable provoquait des variations de conductivité. Dans le même temps, un autre japonais, Taguchi déposa un brevet de fabrication de détecteur de gaz à partir de dioxyde d'étain (SnO_2) sous forme de pâte déposée sur un tube céramique. Il le commercialisa en 1968 [6] avec la société Figaro Engineering Inc.

Depuis, cette société a vendu plus de 50 millions de capteurs et elle est le principal fabricant mondial de capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain. Les performances de ces détecteurs restent toutefois encore à améliorer. Les exigences des nombreux secteurs potentiels [4] sont souvent les mêmes : reproductibilité, robustesse, fiabilité, coût réduit. Pour les trois principales, Pijolat [7] et Göpel [8] parlent même de règle des trois "S" : **sensibilité, stabilité et sélectivité**.

Notre principal objectif sera justement d'améliorer la sélectivité et la stabilité en travaillant autant sur le capteur (SnO_2 et son substrat) que sur le signal de conductance par des méthodes d'analyse multivariables. Mais avant tout, nous allons justifier le choix des gaz utilisés.

2. JUSTIFICATION DES GAZ ETUDIES

2.1. Le choix

Tout d'abord, le nombre de gaz a été délibérément restreint pour plusieurs raisons. La première est technique. Les mélanges gazeux sont générés par dilution à l'aide de débitmètre massique: un pour chaque gaz. Le coût est alors une limite du nombre de dispositifs à utiliser.

La seconde raison est stratégique. Pour une première étude sur un tel sujet, il n'était pas souhaitable de travailler avec un grand nombre de composants. En effet, au regard de la littérature, il apparaît évident que même l'étude de mélanges binaires est complexe, tant au niveau

des modèles reliant la conductivité électrique aux concentrations de gaz (ou aux pressions partielles) [9-10], qu'au niveau de la relation entre la conductance et la température [11].

Le choix de la nature des gaz a été défini par rapport au savoir-faire de notre laboratoire et aux domaines d'application du dioxyde d'étain (tableau 1). Dans ce tableau n°1, Takahata [12] rassemble sur chaque ligne le type de détection (gaz combustibles ou toxiques). Chaque colonne correspond à un lieu d'application (la maison ou le bureau). Le type de gaz visé est défini à chaque fois. Nous y retrouvons ainsi souvent le **méthane (CH₄)**, le **monoxyde de carbone (CO)** et l'**alcool éthylique (CH₃CH₂OH)**.

Tableau 1: Principales applications de capteurs à base de dioxyde d'étain [12]

| | Home | Office, Hospital, Hotel, Restaurant, etc. | R/V Transport Marine Aircraft | On-site | Factory Offshore platform |
|--------------------------------|---|---|---|-----------------------------------|--|
| Combustible gases | Methane, propane detector | | Gas/vapor detector | Gas leak detector | Gas detection system |
| Toxic gases | CO detector | | CO detector for boat cabin, park- ing area | Portable toxic gas detector | Gas moni- toring system for CO/am- monia/ H ₂ S/freon, etc. |
| Alcohol | Breath alcohol detector | | Ignition interlock system | | Fermentation control |
| Organic vapor | Microwave oven | | | | Vapor detector |
| Miscellaneous air pollution | Air filter Ventilation fan control Air quality monitor | | Air filter Ventilation fan control | | Ventilation control |
| Smell | Breath odor tester | Fresh food tester | | | |
| Exhaust gas | Safety device for gas appliance | Combustion monitor | | Combus- tion monitor | Combustion monitor |
| Smoke (CO) | Fire detector | | | | |

Historiquement, le **méthane** a été le premier gaz qui a fait l'objet d'un développement commercial [6]: détection de fuite de gaz de ville au Japon. Aujourd'hui, l'industrie minière et Gaz de France s'y intéressent aussi sérieusement. Le **monoxyde de carbone** a, lui aussi, beaucoup d'implications, principalement pour des alarmes de gaz toxique. Dans ces deux cas, le développement reste à faire surtout pour éviter de fausses alarmes. Dans ce sens, nous étudierons aussi la **vapeur d'éthanol** qui est bien connue pour être un interférent majeur du dioxyde d'étain [44-46]: une faible quantité de ce gaz induit une forte variation de conductance masquant l'influence d'autres gaz. Une seconde raison de mélanger l'éthanol est sa présence dans le domaine domestique. Il coexiste ainsi plusieurs gaz dans une cuisine:

- l'éthanol issu de la nourriture,
- le monoxyde de carbone issu des imbrûlés,
- le méthane issu du gaz de ville.

En conclusion, nous étudierons les mélanges binaires et ternaires de vapeur d'éthanol, méthane et monoxyde de carbone dilués dans l'air sec ou humide selon les gammes de concentrations représentatives des diverses applications potentielles.

2.2. Principales données techniques [13]

L'**air** est le gaz vecteur de tous nos constituants. Il est sous forme synthétique (80 % azote, 20 % oxygène). Si l'étude finale avec un appareillage de démonstration utilise plutôt l'air ambiant avec ses polluants gazeux, la différence de composition restera toutefois très faible et sera non déterminante par rapport aux effets des principaux constituants: N₂: 78,09 ; O₂ :20,94.

Le **méthane** est un gaz dans les conditions ordinaires (15°C, 760 mm Hg). Principal constituant du gaz naturel, il est incolore, inodore, inerte, non toxique, et plus léger que l'air (densité : 0,55 à 15°C). C'est aussi le plus stable des hydrocarbures : sa décomposition en acétylène et éthylène n'est appréciable qu'au-dessus de 700°C ; c'est-à-dire bien au-delà des températures que nous utiliserons. D'autre part, les pressions de formation d'hydrates avec l'eau sont très supérieures à celles utilisées pour notre système d'humidification où le gaz est en contact avec l'eau liquide entre 0° et la température ambiante. Le seul danger est en définitive le risque d'inflammabilité. Dans l'air à 20°C et sous une atmosphère, la limite inférieure d'explosibilité (LIE) est de 5 % et la limite supérieure (LSE) de 15 %: le risque d'explosion est entre ces deux limites. Pour sa part Gaz de France, définit son alarme à 20 % sous la valeur LIE ; c'est-à-dire 10000 ppm¹ (volumique) [14].

Le **monoxyde de carbone** est le gaz le plus dangereux de ceux utilisés. Imperceptible par l'homme car inodore et incolore, il est toxique et inflammable. Sa densité est de 0.97 à température ambiante. Il a donc tendance à s'accumuler dans la partie haute d'une pièce. Le domaine d'inflammabilité se situe entre 12,5 % et 74 %, mais à ces concentrations, le danger dû à la toxicité est déjà dépassé. La concentration maximale admissible dans des locaux industriels est en effet de 50 ppm à raison de huit heures d'exposition par jour pendant cinq jours par semaine selon la norme Française. Elle est de 30 ppm en Allemagne. Ce gaz est toxique même à faible dose. Il se fixe rapidement sur l'hémoglobine en empêchant la fixation d'oxygène et provoque l'asphyxie des cellules. Une inhalation prolongée à une concentration supérieure à 0,15 % provoque la mort. Les premiers signes d'intoxication sont la somnolence, des nausées ou vomissements.

Au vu de ces quelques données technique du méthane et du monoxyde de carbone, le besoin de développement de systèmes de détection efficaces est plus que nécessaire. Les plus utilisés à ce jour sont ceux à base de dioxyde d'étain.

3. COMPORTEMENT DU DIOXYDE D'ETAIN EN PRESENCE DE GAZ

3.1. Principes fondamentaux

3.1.1. Interaction solide- gaz

On peut distinguer quatre possibilités de collision entre une molécule de gaz et un solide (fig.1) [17]. Selon l'auteur, la première est que la molécule rebondit sur la surface du solide en choc

¹ x ppm (volumique): x quantité de gaz sur une quantité d'un million d'air occupant le même volume, noté aussi vpm.

élastique ou inélastique : le matériau est insensible à ce type d'interaction. Deux autres, que nous développerons au paragraphe suivant, sont l'adsorption de la molécule suivie ou non d'une réaction qui lui fait perdre son caractère réversible. Enfin, la quatrième possibilité est la désorption d'une molécule identique ou non à celle adsorbée selon existence d'un processus de réaction ou non. Pour notre part, nous ne ferons pas de différence entre le premier cas et la physisorption.

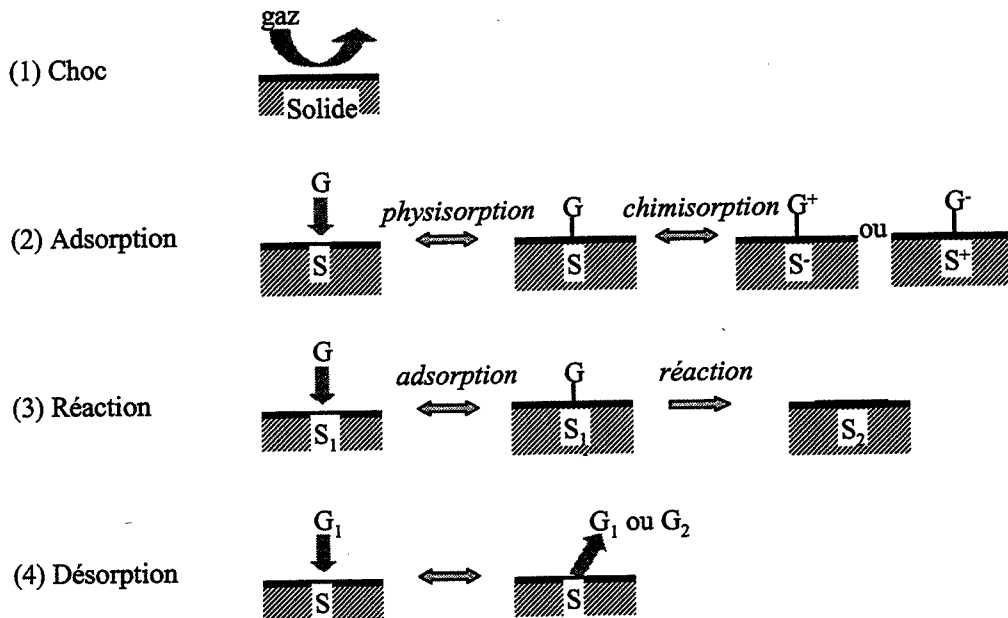


Fig.1: Quatre possibilités d'interactions solide- gaz [17]

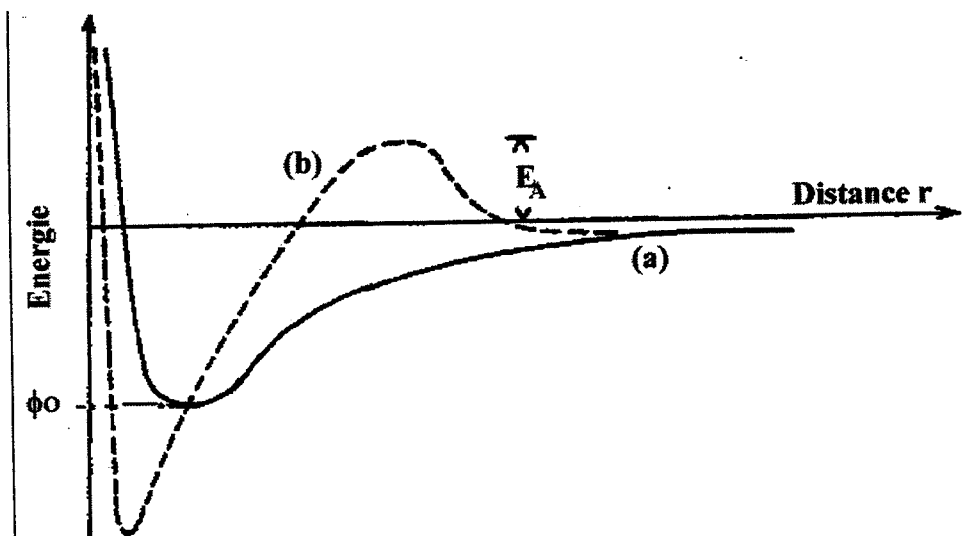
3.1.2. Adsorption

Selon les forces d'attraction ou de répulsion mises en jeu , nous pouvons distinguer deux sous-catégories: la physisorption et la chimisorption.

La **physisorption** concerne les forces de liaisons physiques du type Van der Waals. L'énergie à l'équilibre Φ_0 est typiquement de l'ordre de -20 J.mol^{-1} (fig.2).

Fig.2 :
Energie d'interaction entre une molécule gazeuse et la surface d'un solide en fonction de la distance qui les sépare [15].

(a) physisorption,
(b) chimisorption.



La **chimisorption** existe par contre s'il y a transfert de charge entre l'adsorbât (molécule de gaz) et l'adsorbant (solide). De par la diversité de la nature des liaisons chimiques, l'enthalpie se situe dans un large domaine énergétique. L'énergie Φ_0 est plus faible que précédemment et typiquement comprise entre -120 J/mol et -160 J.mol^{-1} (fig.2). Une autre différence est que l'adsorption chimique est activée. L'énergie, fonction de la distance entre molécules (fig.2) passe par un maximum (trait discontinu) contrairement à celle de la physisorption (trait continu). Il est nécessaire de passer cette barrière, appelée énergie d'activation E_A , pour que la molécule se chimisorbe.

La chimisorption est un processus influencé par la température et par la nature spécifique du système solide- gaz. Les hypothèses initiales de la théorie de Langmuir, notamment celles des sites d'adsorption identiques, limitent toutefois le domaine d'application. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont développé d'autres modèles mieux adaptés [10].

3.1.3. Cas du solide semi-conducteur

Les transferts électroniques qui apparaissent dans les phénomènes de chimisorption, sont à l'origine des propriétés électriques du matériau.

La **conductivité** se définit tout d'abord pour un solide comme le produit de la mobilité de porteurs de charge par leur concentration. En distinguant les trous et les électrons, on obtient :

$$\sigma = q (n \mu_n + p \mu_p) \quad \text{éq.1}$$

Avec q : charge

n, p : concentration en électrons libres et en trous

μ_n, μ_p : mobilité en électrons et en trous.

De façon générale, la conductivité électrique d'un semiconducteur augmente avec la température [16] contrairement à celle d'un métal. Si la mobilité est en effet toujours une fonction décroissante de la température à cause du nombre de collisions qui augmente, le nombre de porteurs de charges croît plus rapidement, généralement de façon exponentielle.

La théorie des bandes introduit un niveau énergétique, appelé niveau de Fermi, représentatif de l'énergie qu'il faut fournir au solide à 0°K pour extraire un électron du solide et l'emmener à l'infini. Dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, c'est-à-dire sans impureté, le nombre de trous est égal à celui des électrons. Le niveau de Fermi est situé au milieu du gap (bande d'énergie interdite). Par contre, dans le cas d'un semiconducteur extrinsèque de type n, c'est-à-dire en présence d'impuretés de type donneur d'électrons ou par écart à la stœchiométrie, le nombre d'électrons est très supérieur à celui des trous. Le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction. La conductivité est alors simplifiée:

$$\sigma = n \mu_n q \quad \text{éq.2}$$

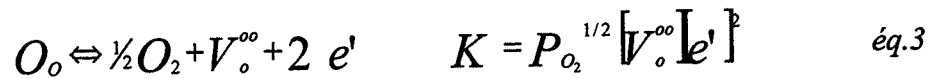
Dans le cas d'un semiconducteur de type p, c'est le produit de la mobilité des trous par le nombre de quantités de charge.

Les transferts électroniques évoqués précédemment au cours de la chimisorption peuvent considérés comme étant à l'origine de la concentration des porteurs de charge et par suite à l'origine de la variation de la conductivité électrique. De nombreux oxyde métalliques présentent

une variation de conductivité selon le gaz environnant [19]. Toutefois, le dioxyde d'étain a une importante sensibilité. Encore aujourd'hui, il est le plus étudié des semiconducteurs pour la détection des gaz.

3.2. Conductivité du SnO_2

Le dioxyde d'étain est un **semiconducteur extrinsèque de type n**, de gap important (4 eV.), **sous-stoechiométrique en oxygène**. Sa conductivité est liée à l'existence de lacunes en oxygène ionisées et par suite à l'existence d'électrons libres dans le matériau comme le montre le quasi-équilibre entre l'oxygène du réseau et l'oxygène gazeux (eq.3). En définissant la constante d'équilibre K, il apparaît que la pression en oxygène ou d'autres gaz qui font intervenir l'oxygène, influence aussi le nombre de porteurs de charge et donc la conductivité du matériau.



L'adsorption d'un gaz par le dioxyde d'étain ou le monoxyde de Zinc provoque un transfert de charges et un ajustement à la surface des niveaux d'énergie (fig.3). Selon la nature du système gaz- solide, il se crée une zone sans électrons (zone de déplétion) ou une zone d'accumulation. C'est pourquoi, pour un gaz oxydant comme l'oxygène et un semiconducteur de type n comme le dioxyde d'étain, la conductivité diminue comme le montrent les figures de la colonne de gauche (fig.3). Avec un gaz réducteur, comme l'hydrogène c'est le contraire (colonne de droite).

Fig.3 :

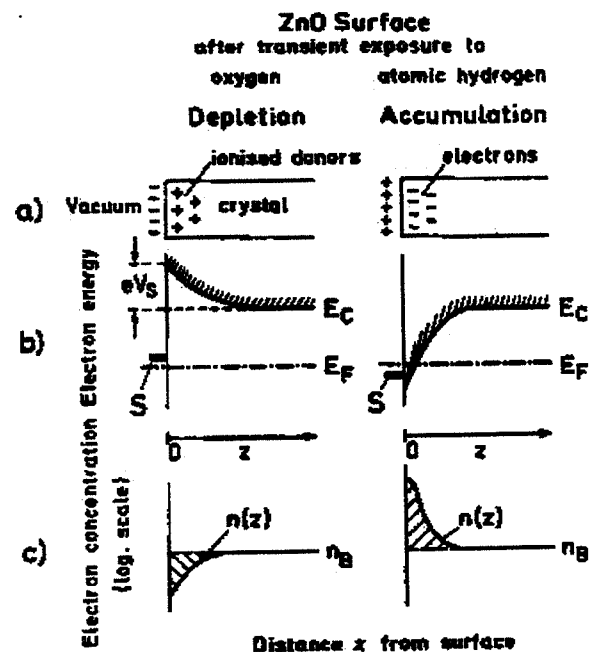
Zone de charge à la surface d'un semiconducteur de type n. [16]

E_F niveau de Fermi,

V_s potentiel de surface,

S niveau accepteur ou donneur (respectivement adsorption d'oxygène ou d'hydrogène),

n_B concentration en électron dans la masse.



Des études ont été effectuées sur des monocristaux de SnO_2 . M. Egashira et Y. Shumiza [21] montrent ainsi l'influence de la nature de la face cristalline en contact avec le gaz. Par exemple, la face [010] d'un monocristal est plus sensible à l'hydrogène que le [101]. Toutefois, dans leur article de synthèse, M. Yamazoe [20], R. Morisson [2] et G. Heiland [18] prennent généralement en compte la nature polycristalline du SnO_2 .

3.2.1. Nature polycristalline

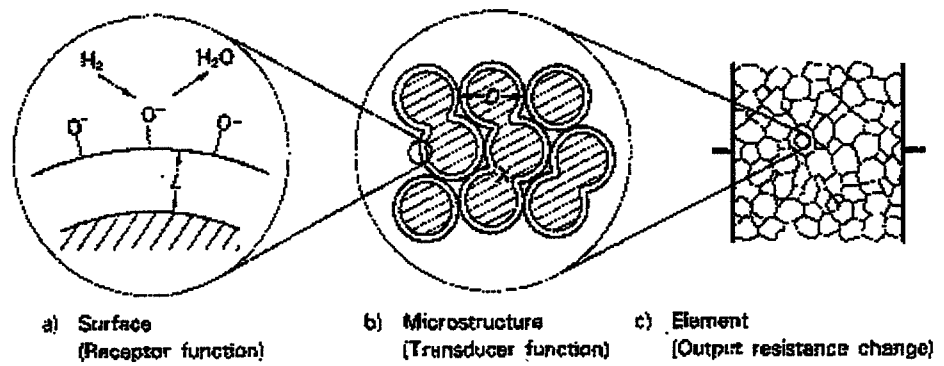
Aux phénomènes d'adsorption et aux propriétés électroniques, s'ajoute un nouveau degré de complexité (fig.4). La conductance du matériau dépend alors d'autres phénomènes comme la taille des cristallites ou l'existence des joints de grains.

Fig.4: Nature polycristalline et définition de fonction de réception et de transduction [20].

D taille des particules,

X taille de la zone de conduction,

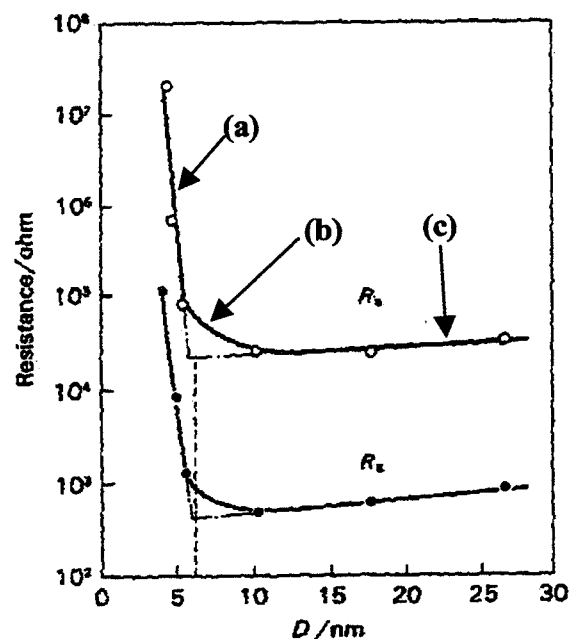
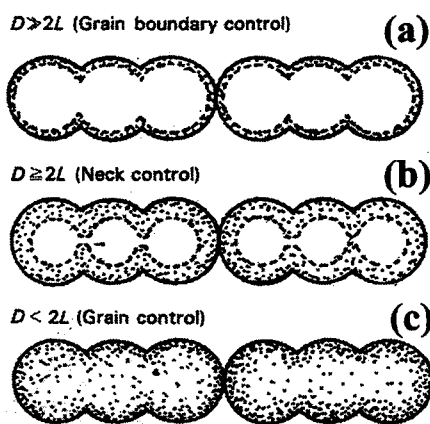
L profondeur de charge d'espace.



La longueur L de charge d'espace est la profondeur de la zone affectée par l'adsorption d'un gaz. On atteint une taille critique quand tout le grain est affecté par l'adsorption, c'est à dire quand le diamètre des cristallites D est égal à $2L$.

Une illustration est présentée sur la figure 5 [20]. L'influence du diamètre de grains sur la résistance des cristallites sous l'air ou sous H_2 (800 ppm) est très nette. En dessous de la taille critique ($2L = 6nm$), la résistance du SnO_2 diminue très fortement quand le diamètre des grains augmente. Pour une taille de grain supérieure à $2L$, la résistance augmente peu. Yamazoe [20] explique que dans le premier cas (a), la conductance dépend de la barrière de potentiel entre les grains. Les grains sont simplement en contact l'un avec l'autre. Dans le deuxième cas (b), il y a un contrôle par le col. Les grains sont associés l'un à l'autre et ont une zone commune. Dans le troisième cas (c), la conductance est contrôlée par le grain qui est totalement dépleté en électrons.

Fig.5 : Influence de la taille (D) des cristallites sur la résistance sous air sec R_a et sous H_2 (800 ppm dans l'air) noté R_g . SnO_2 à $300^\circ C$ (fritté à $400^\circ C$) [20].



Ajoutons que la taille des grains peut être ajustée selon la température d'élaboration (frittage), l'ajout de dopants ou selon les conditions de recuits [22]. On peut ainsi atteindre cette taille critique et avoir une sensibilité au gaz plus grande.

D'un point de vue énergétique, les **joints de grain** constituent une barrière de potentiel de par la discontinuité entre deux grains [16]. Leur influence est très importante. Elle se manifeste par des effets capacitifs, une conductivité électrique de type non ohmique et une recombinaison des porteurs minoritaires de charges. Cela s'explique par des réactions aux interfaces, où il existe des défauts créés par la distorsion des réseaux et la ségrégation des impuretés. Notons à ce propos, l'importance de l'histoire du matériau, donc de sa méthode d'élaboration et de son mode de fonctionnement.

3.2.2. De l'élément sensible au capteur

Il est nécessaire ici de faire une mise au point du vocabulaire que nous emploierons. De façon générale, un **capteur** [20, 23] est considéré comme l'union de deux constituants : un **récepteur**, qui assure la connaissance d'un gaz par rapport aux autres et un **transducteur**, qui transforme les effets physico-chimiques en un signal électrique ou optique. Dans le cas de détecteur de type résistif, comme le semiconducteur SnO_2 , ces deux fonctions sont réalisées par le même matériau (fig.4). Par ailleurs, nous réserverons l'appellation "**élément sensible**" au matériau et nous considérerons le **capteur** comme l'ensemble de cet élément sensible et du **substrat chauffant** sur lequel il est déposé.

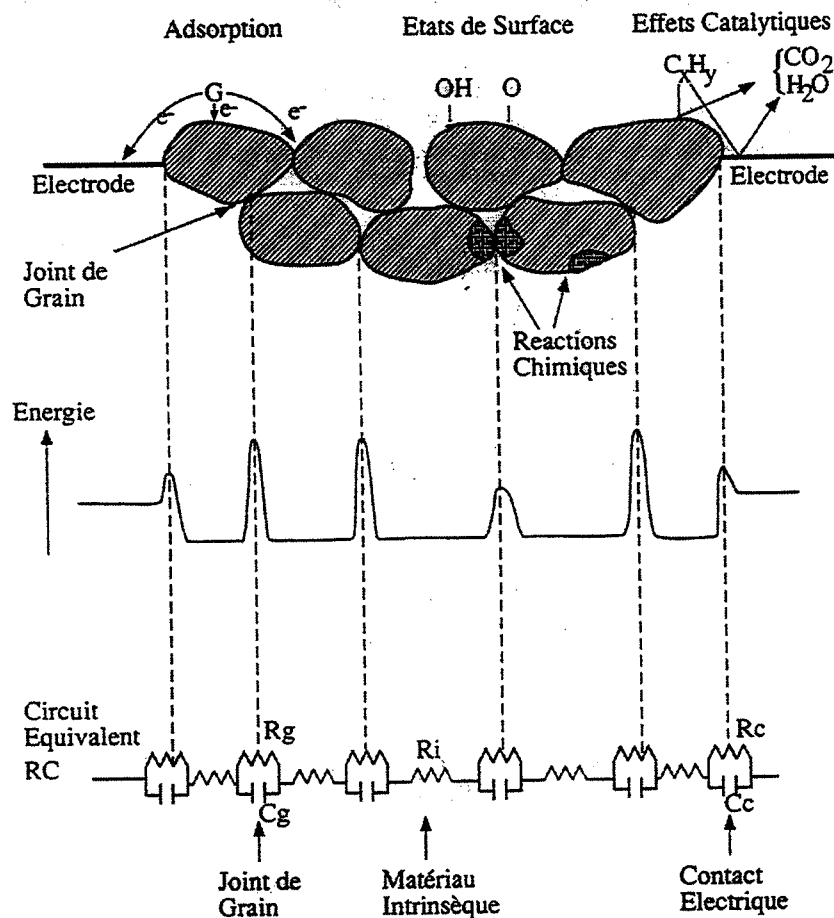


Fig.6: Modélisation des phénomènes mis en jeu entre un semiconducteur polycristallin et un gaz [14].

Vincent [14] résume bien dans son travail de thèse, l'ensemble des différents phénomènes mis en jeu dans la conductance d'un capteur (fig.6):

- Conduction dans le grain
- Effets des joints de grains
- Effets des états de surface (présence de groupements hydroxyles associés à l'humidité).
- Effets de barrière de potentiel aux interfaces semiconducteur – métal qui peuvent être comparables à ceux des joints de grains [16].
- Effets catalytiques aux électrodes qui sont généralement en Or ou en Platine

L'auteur associe à ces différents phénomènes un schéma énergétique et un circuit électrique qui nous montre toute la complexité de la relation entre la conductance électrique d'un capteur, sa température et la concentration du gaz environnant.

3.2.3. Définition des signatures $G = f(T)$

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons aux conductivités électriques à différentes températures et sous différents gaz. C'est cette information sous forme de courbe conductance "G", fonction de la température "T" que nous utiliserons comme base de données (Chapitre 4) pour la détection quantitative de gaz à l'aide des méthodes d'analyse multivariables. Nous parlerons par la suite, indifféremment de courbe $G = f(T)$ ou de signature du gaz.

La figure 7 est un exemple de ces signatures qui ont une forme différente selon chaque gaz pour un capteur à base de SnO_2 fritté. L'éthanol et le monoxyde de carbone présentent ainsi des courbes à maximum contrairement au méthane. Le niveau sous air, relativement faible montre la grande sensibilité du SnO_2 .

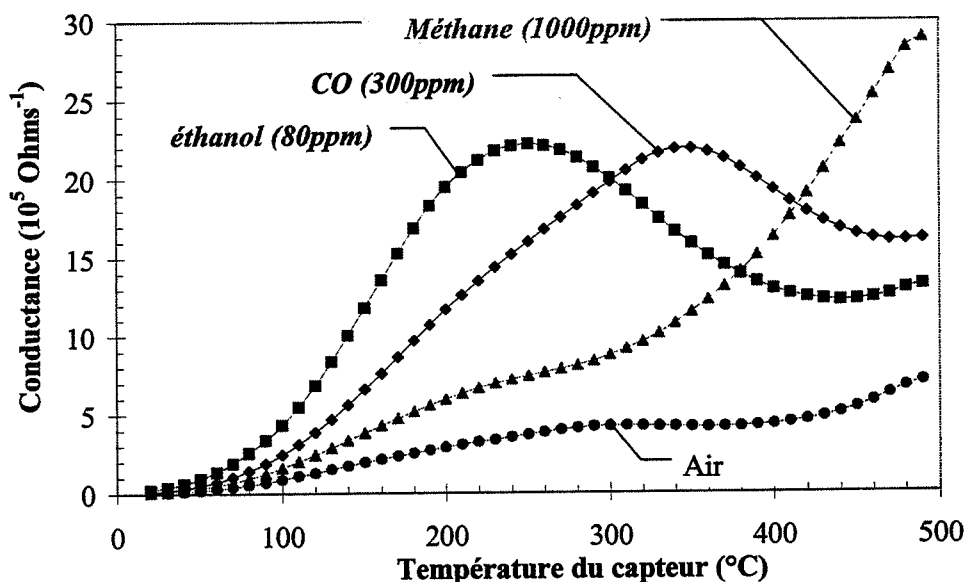


Fig.7: Signatures de gaz pour un capteur à base de SnO_2 fritté.

3.3. Mode d'élaboration de l'élément sensible SnO_2

Il ne s'est pas avéré nécessaire au cours de nos travaux de développer d'autres techniques d'élaboration de l'élément sensible que celles mises au point au sein du laboratoire depuis 15 ans

[16, 11, 14, 22]. Mon apport personnel se situera plutôt au niveau du développement du capteur, c'est-à-dire dans l'association de l'élément sensible et de son substrat (chapitre 3).

Aussi présentons-nous ici les deux technologies utilisées: dioxyde d'étain en couche mince ou sous forme de micro- barreau fritté. Nous montrerons ensuite un exemple de l'amélioration de leur sélectivité, obtenue par dopage ou par traitement physico-chimique. Une dernière partie précisera le cahier des charges du développement des capteurs à travers les performances recherchées.

3.3.1. *Obtention du dioxyde d'étain fritté*

Dans cette partie, nous décrivons la procédure de fabrication de micro barreaux de SnO_2 fritté (fig.8). Celle-ci est établie à partir des précédents travaux effectués au sein du laboratoire [14, 16, 24] et qui montrent notamment l'influence des modes d'élaboration sur l'allure des signatures de gaz.

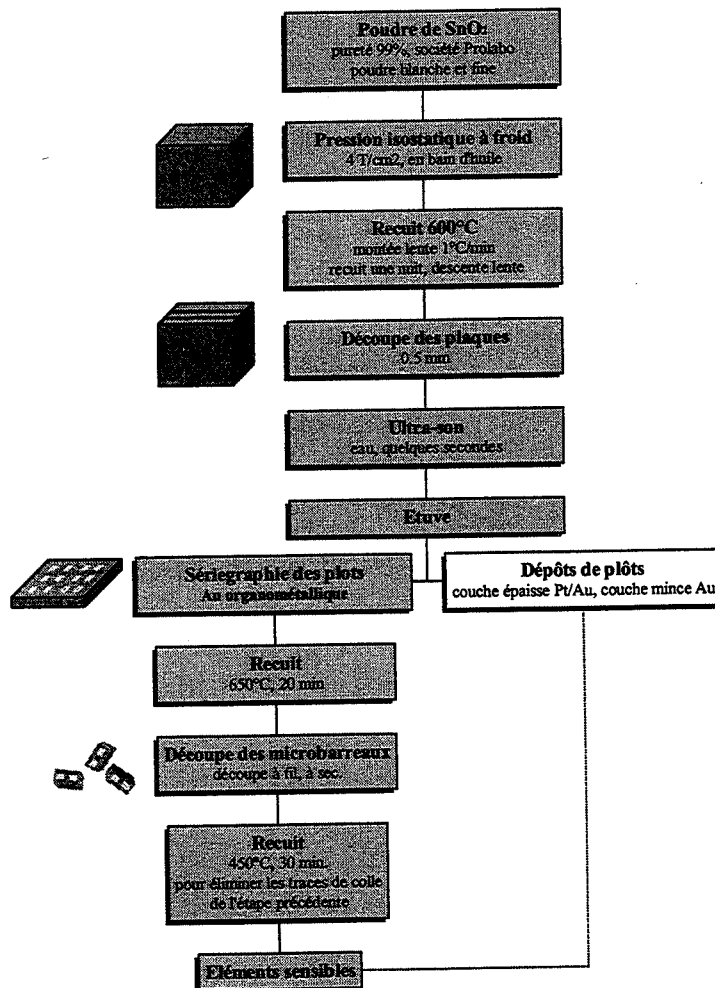


Fig.8: Procédure de fabrication des microcapteurs à base de SnO_2 fritté.

La poudre de SnO_2 est fabriquée industriellement. Vincent [14] a montré que l'origine industrielle de la poudre avec une pureté identique, ne modifiait ni la structure, ni la conductivité électrique sous air.

La poudre est mise sous forme d'un bloc fritté par pression isostatique à froid et recuite à 600°C. La montée en température est très lente (1°C/min) afin d'obtenir une meilleure tenue mécanique nécessaire à la phase suivante de découpe en plaques.

Une PMI effectue un dépôt d'or par sérigraphie d'un mélange organométallique. Par la suite, nous noterons ce type de dépôt "or organométallique". Un recuit à 650°C permet de fixer cette encre. Il s'agit ici d'améliorer le contact électrique pour la mesure de conductance. Un autre procédé a aussi été précédemment testé sans succès, en associant des couches épaisses de Platine et d'Or.

Les éléments sensibles subissent enfin une dernière découpe sous forme de micro barreaux de dimensions 0,5 x 0,5 x 2 mm³.

3.3.2. *Obtention du dioxyde d'étain en couches minces*

3.3.2.1 *Evaporation réactive ou dépôt chimique en phase vapeur ?*

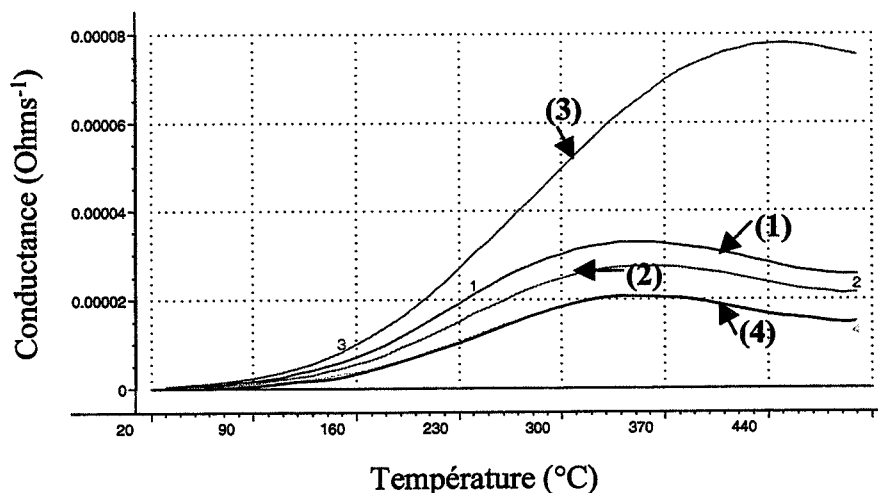
Au cours du développement des capteurs de gaz et avant de définir finalement la procédure précédente comme étant la plus adéquate, des difficultés de reproductibilité et de stabilité dans le temps à moyen terme (1 mois), nous ont amené à étudier en parallèle d'autres procédés de fabrication de l'élément sensible : le dépôt de dioxyde d'étain en couches minces.

Parmi les nombreuses techniques de dépôts de couches minces [26], deux d'entre elles ont été développées par Breuil [11] et Bruno [22] au cours de leurs travaux de thèse : dépôt par évaporation réactive et dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ces techniques sont toujours disponibles au sein du laboratoire. Les résultats obtenus par différents chercheurs et par Sauvan [25] en particulier, nous ont conduit à privilégier la technique de dépôt par évaporation réactive par opposition à la technologie CVD, qui ne présente pas de signatures assez distinctes selon chaque gaz (fig.9) pour permettre une amélioration de la sélectivité par les méthodes d'analyse multivariables.

Fig.9:

Signatures $G=f(T)$ d'un capteur à base de couches minces de SnO_2 déposées par CVD sur un substrat « bâton ». Après deux jours continus de tests.

- (1) Sous méthane à 1000ppm
- (2) CO à 300ppm
- (3) éthanol à 80ppm
- (4) air.



En outre, Breuil [11] a montré qu'à condition de choisir les paramètres adéquats, il est possible d'obtenir des couches poreuses très sensibles à certains gaz et semblant posséder une certaine stabilité dans le temps. Les paramètres de cette technique conditionnent aussi la sélectivité du capteur en modifiant la position et l'amplitude du maximum de la courbe $G=f(T)$ obtenue pour certains gaz.

En conclusion, il est préférable pour notre étude d'utiliser la technologie de l'évaporation réactive par rapport à la technologie CVD.

3.3.2.2 Evaporation réactive de l'étain en dioxyde d'étain.

Il s'agit d'évaporer, sous une pression réduite d'un mélange gazeux oxygène- azote, une quantité d'étain placée dans un filament de tungstène en forme de creuset et chauffé par effet Joule (fig.10). La recondensation de l'étain oxydé se fait ensuite sur toutes les parois, notamment sur le substrat situé en dessous de la source. Celui-ci est en partie masqué au niveau des électrodes pour permettre la prise de contact ultérieure pour la mesure de conductance.

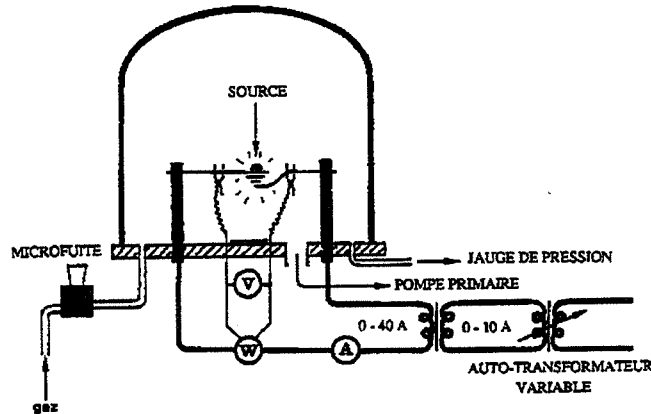


Fig.10:Dispositif d'évaporation réactive [11].

Comme pour l'élaboration du SnO_2 fritté, nous avons établi une procédure de réalisation des couches minces de SnO_2 détaillée à la figure 11.

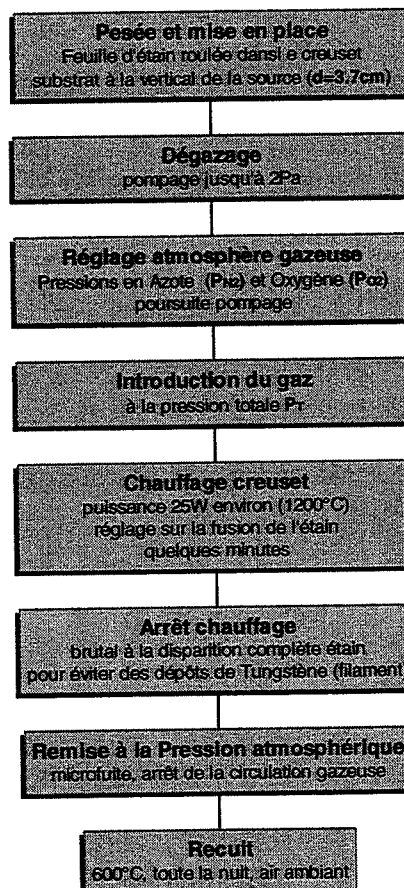


Fig.11:Procédure de fabrication du SnO_2 en couche mince par évaporation réactive.

Les couches minces de SnO_2 obtenues par cette technique sont de type colonnaire ou spongieuse [11]. La structure colonnaire s'assimile un peu à celle du SnO_2 fritté comme le montre la photo prise par microscope électronique à balayage (fig.12).

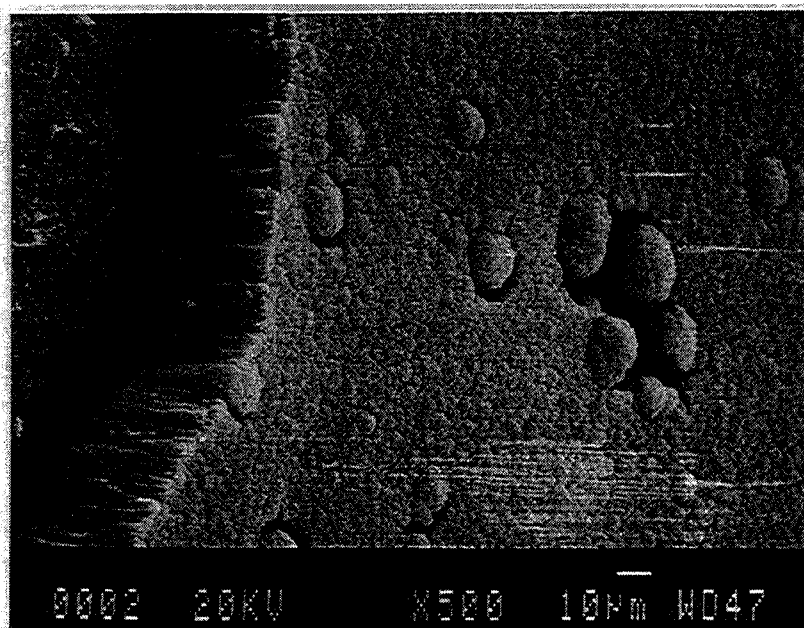


Fig.12 : Couche mince de SnO_2 déposée par évaporation réactive [11].

La qualité d'une couche mince de dioxyde d'étain est très sensible aux conditions d'élaboration. Breuil [11] définit quatre paramètres majeurs qui influencent la structure et la texture de la couche ainsi que les performances du capteur par voie de conséquence:

- pression totale (P_T),
- pression partielle en oxygène (P_{O_2})
- masse d'étain (m)
- distance filament- substrat (d)

L'étude des résultats présentés par Breuil [11] et le rapport d'un contrat passé avec le laboratoire [90] nous a permis de réduire le nombre de paramètres à optimiser.

Dans le cadre de tests au laboratoire, Breuil [11] propose les conditions optimales suivantes:

- P_T , la pression de dépôt: 60-250 Pa d'air synthétique
- d , la distance source – substrat: 2- 4cm
- m , la masse d'étain: 60-120 mg

Le rapport "Demost" [90] présente des résultats basés sur les signatures de l'éthanol et de l'air secs, obtenues en descente de température après un palier à 500°C, c'est à dire avec une procédure identique à celle adaptée pour la présente étude. Privilégiant la tenue mécanique, ce qui va généralement à l'encontre de l'amélioration des performances de détection (sensibilité et sélectivité), ce rapport propose les conditions optimales suivantes:

- $P_T = 1.14$ Torr (150 Pa)
- $P_{O_2} = 0.06$ Torr (8Pa)
- $m = 30$ mg
- $d = 3.7$ cm

Fort de ces conclusions, nous avons donc défini les gammes suivantes des paramètres de l'évaporation réactive dont nous étudierons les influences sur les courbes $G=f(T)$ au chapitre 3:

- $d = 3.7$ cm (fixée pour des raisons pratiques)
- $P_{O_2} = 8$ Pa (fixée)
- m (variable): 30 ou 100 mg
- P_T (variable): = entre 13 et 133 Pa

3.3.3. Modifications physico-chimiques du dioxyde d'étain

Avant d'aborder les techniques d'analyse multivariables, il nous a paru nécessaire de rappeler qu'il existe d'autres méthodes pour augmenter la sélectivité du SnO_2 . Elles constituent depuis de nombreuses années, l'essentiel des recherches sur l'amélioration des performances du capteur. Elles utilisent le dopage par des métaux nobles ou des traitements de la surface. Souvent, c'est en fait une augmentation de la sensibilité du dioxyde d'étain vis-à-vis d'un gaz sur un domaine de température (fig.13).

A titre d'exemple, nous présenterons le traitement au dioxyde de Soufre (SO_2) et le dopage par des métaux nobles.

3.3.3.1 Exemple de modification par traitement SO_2

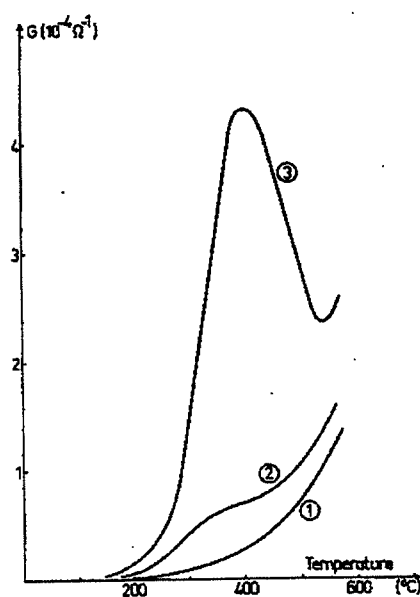
Mise en évidence par R. Lalauze et C. Pijolat [27], l'étude du phénomène est encore d'actualité [28].

Pijolat [16] montre que ce traitement est à l'origine d'une importante modification des états de surface. Il intervient sur la nature et la concentration des groupements hydroxyles adsorbés. Il apparaît que cette modification est due à l'adsorption de groupement sulfates et sulfites. Cette étude a donné lieu à un traitement irréversible de la surface du dioxyde d'étain permettant l'augmentation relative de la sensibilité de certains gaz (fig.13). Le rapport de la conductance sous benzène et sous air est en effet nettement plus important après le traitement surtout autour de $400^\circ C$.

Fig.13 :

Influence du traitement SO_2 sur le benzène et sur l'air [16].

- (1) air pur après traitement
- (2) Benzène (500ppm) avant traitement,
- (3) Benzène (500ppm) après traitement.



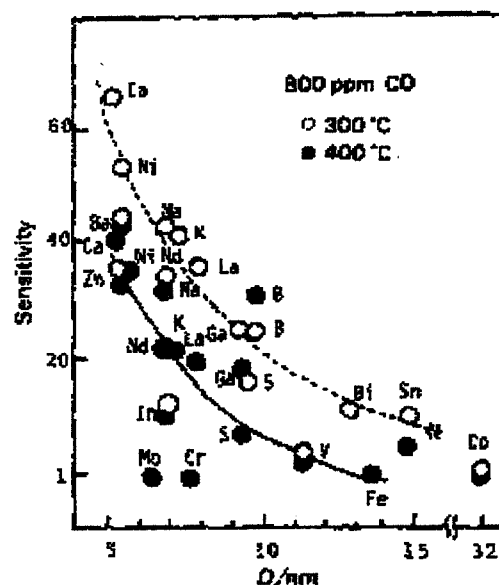
3.3.3.2 Dopage par des métaux nobles

Généralement [20], l'oxyde d'étain est obtenu à partir de SnCl_4 qui est transformé en acide stannique. A ce niveau de préparation, il est aisé d'ajouter des sels métalliques pour obtenir une poudre de SnO_2 dopée. D'autres techniques sont possibles [23] comme le mélange de poudres de SnO_2 avec des chlorures d'autres métaux, le mélange en phase liquide ou par suspension colloïdale.

Yamazoé [20] et Morisson [30] synthétisent très bien les effets du dopage des poudres de SnO_2 . Le premier montre ainsi que l'addition de métaux nobles permet la stabilisation de grains de petites dimensions (fig.14). Par suite, cette modification change aussi la profondeur de charge d'espace. Ces variations de la taille des grains et de la profondeur de charge jouent sur la sensibilité du SnO_2 vis-à-vis des gaz.

Fig.14 :

Sensibilité ($R_{\text{air}}/R_{\text{gaz}}$) en fonction de la dimension D des cristallites (nm), conditionnée par dopage du SnO_2 [20].



Le dopage permet aussi la modification de la surface du semiconducteur. Yamazoé propose alors deux types d'interaction entre le métal et la surface du semiconducteur : une sensibilisation chimique ou électronique (fig.15). Pour la première, le gaz est activé par le métal selon un processus catalytique classique de spill-over. Le produit de cette réaction réagit à la surface du semiconducteur. C'est le cas observé pour un dopage au Platine. Pour d'autres métaux, l'interaction est de type électronique. Le métal transfère des charges et modifie la face de déplétion du semiconducteur.

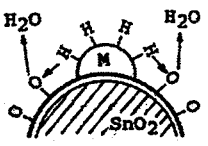
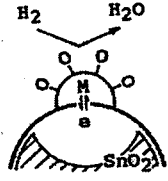
| Type | Chemical | Electronic |
|------------------------------------|---|--|
| Model |  |  |
| Role of metal | Activation and spill-over of sample gas | Electron donor or acceptor |
| Origin of gas-sensitive properties | Change of adsorbed oxygen concentration | Change of oxidation state of metal |
| Example | Pt-SnO ₂ | Ag ₂ O-SnO ₂ , PdO-SnO ₂ , CuO-SnO ₂ |

Fig.15: Le dopage augmente la sensibilité du semiconducteur selon 2 types interactions métal-semiconducteur [20].

Si les similitudes avec la catalyse sont nombreuses notamment pour le choix des métaux, Morisson [30] précise que leurs objectifs sont substantiellement différents. Pour les capteurs de gaz, le choix se fait par rapport au réactant (gaz) et l'étude se situe sur la première étape d'oxydation à accélérer. Tandis qu'au niveau de la catalyse hétérogène, les efforts sont mis sur le produit à obtenir et donc l'étude s'applique sur toutes les étapes.

En conclusion, cette "sensibilisation" peut être exploitée directement pour détecter certains gaz mais souvent il est nécessaire de faire appel à des matrices de capteurs ("sensor array"). Weimar et al. [31] construisent ainsi des systèmes multi-capteurs en croisant les sensibilités. Cette approche utilise l'analyse multivariables pour démêler les multiples informations et pour détecter des gaz dans un mélange à plusieurs constituants. Mais comme le soulignent les auteurs, ce concept est évidemment généralisable en utilisant d'autres variables indépendantes. Nous étendrons cette étude qualitative à une détection quantitative de gaz, en utilisant les conductances à différentes températures.

3.4. Performances recherchées

Selon le domaine d'application du capteur, produit à haute valeur ajoutée ou produit de grande consommation, les exigences peuvent être différentes car conditionnées par le coût. Toutefois, au travers de discussions avec des industriels ou des universitaires, les performances recherchées sont souvent les mêmes.

- **Reproductibilité:** nous définissons deux capteurs reproductibles comme deux capteurs ayant les mêmes caractéristiques. La reproductibilité est alors la condition nécessaire au développement et à la production. Elle permet dans le premier cas, de choisir de façon statistique et rigoureuse parmi les différents paramètres d'élaboration possible. Dans le second, le souci d'une démarche qualité évite un étalonnage compliqué adapté à chaque capteur.
- **Faibles consommations, encombrements et coût** sont aussi déterminant dans le choix des technologies pour des industriels visant le marché domestique mais à notre stade, nous ne nous y attachons pas.

Les plus importantes performances à satisfaire peuvent être définies par "la règle des 3 S" [16,10]:

- **Sensibilité** : dans le cas des capteurs de gaz, elle est définie selon les auteurs, soit par le rapport de la résistance électrique sous air par celle sous gaz (Yamazoe [20]), soit par le rapport défini par l'équation 4. Dans tous les cas, plus cette valeur est grande, plus le capteur réagit au gaz considéré. Notons que cette grandeur est différente de celle définie par l'AFNOR qui correspondrait ici à la variation de conductance par rapport à la variation de concentration.

$$S = \frac{G - G_o}{G_o} \quad \text{éq.4}$$

où G_o est la conductance sous air et G , celle sous gaz.

- **Stabilité** dans le temps : elle représente la dérive dans le temps du signal. Comme la précédente, elle dépend de nombreux paramètres et impose souvent un vieillissement des capteurs avant leur utilisation. Maîtrisée, elle éviterait un réétalonnage du système de détection qu'il est impossible à envisager pour des productions de masse. La plupart des phénomènes d'interactions solide- gaz sont réversibles. C'est une des clés du succès potentiel de ce type de capteur. Nous tenterons d'apporter quelques éléments de solutions au chapitre 3.
- **Sélectivité** : si le dioxyde d'étain présente une excellente sensibilité à de nombreux gaz, ses faibles niveaux de sélectivité et de stabilité sont ses principaux défauts. La sélectivité, qui est l'aptitude à discerner la présence d'un gaz, est très importante car sauf application particulière, l'atmosphère est souvent un mélange gazeux complexe. Dès les premiers travaux réalisés sur ce semiconducteur, il a été nécessaire d'améliorer sa sélectivité afin de détecter certains gaz comme le monoxyde de carbone ou le méthane. Les premières solutions étaient basées sur une modification physico-chimique de l'état de surface du dioxyde d'étain grâce à des procédés de dopage ou de traitement de surface.

Pour notre part, nous utiliserons des méthodes plus récentes d'analyse multivariables qui exploitent la faible sélectivité du SnO_2 . Plutôt qu'une amélioration de la sélectivité, il s'agira de mettre en évidence l'information si elle existe et de l'exploiter. Après une présentation de ces techniques matricielles et des réseaux de neurones, nous présenterons l'état actuel des études sur l'application des méthodes d'analyse multivariables avec le dioxyde d'étain.

4. METHODES D'ANALYSE MULTIVARIABLES

Nous avons vu qu'il existe une relation entre la conductance électrique du capteur, sa température, la nature et la quantité de gaz environnant.

Notre but est de modéliser cette relation afin d'être capable de déterminer les concentrations des gaz alors que seule l'information de conductance est connue. La phase de construction du modèle est appelée **étalonnage** ("*calibration*"). La phase d'utilisation du capteur, c'est à dire le calcul des concentrations à l'aide du modèle et des conductances mesurées expérimentalement, est appelée **prédiction**.

4.1. Quelques définitions

4.1.1. Analyse multivariables ou chimiométrie ?

Le développement de ces techniques est récent (années 80). Il n'existe pas de réelle uniformité dans les termes. A l'origine, elles ont été développées dans le cadre de l'analyse chimique par des méthodes de spectrométrie.

Cette jeune discipline a donc plusieurs noms, donnés selon la spécialité de l'utilisateur. On parle ainsi de méthodes d'**analyses multivariables** ou multivariées ("*multivariate analysis*" ou "*multicomponents analysis*"), de reconnaissance de forme au sens large ("*pattern recognition*") ou de **chimiométrie** ("*chemometrics*").

Ce terme français de chimiométrie provient de la traduction anglaise et devient peu à peu fédérateur [32]. S.Wold et B.Kowalski le définissaient initialement comme le domaine associant l'analyse de données à la chimie analytique. Aujourd'hui, il recouvre l'ensemble des applications de la chimie, des méthodes statistiques, mathématiques et informatiques [32-33]. Son champ d'application plus large que celui de l'analyse multivariables inclut aussi les plans d'expérience.

Et si ce terme semble définir une discipline, celui d'analyse multivariables est compréhensible par l'ensemble des différents spécialistes et nous l'emploierons plus volontiers.

4.1.2. Relation entre conductances électriques, températures et concentrations de gaz

D'une façon générale, l'analyse multivariables consiste à déterminer une **fonction multivariables** F , reliant deux ensembles de variables (eq.5): les **X- variables** qui sont facilement mesurable et les **Y- variables** qui ne le sont pas.

$$Y=F(X) \quad \text{Eq.5}$$

Où X et Y sont des vecteurs: $X=(x_1, \dots, x_n)$ $Y=(y_1, \dots, y_m)$

Si la fonction F a été correctement modélisée, alors les Y - variables peuvent être évaluées ou prédites à partir des X - variables.

Dans notre cas d'étude, les **X- variables** seront les **conductances à différentes températures**, issues d'une discrétisation de la courbe de conductance obtenue en descente de température. Nous les noterons de $k=1$ à K . De la même façon, les **concentrations de chaque gaz** seront

considérées comme les **Y- variables**. Nous les noterons de $j=1$ à J . Comme nous l'avons précisé précédemment, nous limitons la présente étude à trois gaz et donc $J=3$. Sous une forme générale, nous pouvons alors définir la relation suivante (éq.6):

$$(C_{gaz_1}, \dots, C_{gaz_j}) = F(G_{T_1}, \dots, G_{T_k}) \quad \text{Eq.6}$$

Où G_{T_k} est la conductance électrique à la $k^{ème}$ température
et C_{gaz_j} la concentration du $j^{ème}$ gaz

Nous appellerons **échantillon**, une combinaison déterminée de mélange de gaz et à laquelle nous associerons la **réponse du capteur**. Ce sera donc un vecteur G pour la prédiction, un vecteur C et un vecteur G pour le étalonnage.

Or pour établir un modèle, il est généralement nécessaire de connaître plusieurs réponses du capteur sous différentes composition de gaz, c'est à dire effectuer plusieurs mélanges de gaz. Alors que chaque échantillon se représente à l'aide d'un ou deux vecteurs, un jeu d'échantillons sera représenté par une ou deux matrices. Par convention, chaque ligne représentera un échantillon et chaque colonne, une variable (éq.7).

$$G = \begin{matrix} \text{K conductances} \\ \begin{pmatrix} G_{11} & \dots & G_{1K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{I1} & \dots & G_{IK} \end{pmatrix} \end{matrix} \quad \text{et } C = \begin{matrix} \text{J gaz} \\ \begin{pmatrix} C_{11} & \dots & C_{1J} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{I1} & \dots & C_{IJ} \end{pmatrix} \end{matrix} \quad \text{I échantillons} \quad \text{éq.7}$$

Il existe plusieurs méthodes d'analyse multivariables. Les plus classiques utilisent une approche d'algèbre linéaire que nous qualifierons **d'approche matricielle**. Elles supposent que la relation $Y=F(X)$ est multilinéaire. Bien que l'essentiel de nos travaux utilisera ces méthodes dites "linéaires", nous aborderons aussi un autre type de modélisation comme les **réseaux neuronaux** afin de pouvoir modéliser plus efficacement la non linéarité de notre relation (éq.6).

4.2. Méthode générale

4.2.1. Principe (fig.16)

Le **étalonnage** consiste à construire un modèle, connaissant les réponses du capteur $G=f(T)$ (X-variables) sous différents mélanges connus de gaz (Y- variables). Il s'agit de déterminer la fonction F (éq.5) le plus précisément possible. Il faut donc minimiser la matrice d'erreur E , définie comme la différence entre les grandeurs réelles Y et celles prédites par le modèle $F(X)$ (éq.8).

$$E = Y - F(X) = (y_j^i - f_j(x_1^i, \dots, x_j^i)) \quad \text{Eq.8}$$

Minimiser la matrice d'erreur nécessite d'introduire la notion de distance. Nous utiliserons la distance euclidienne (éq.9), d'où le nom couramment employé de méthode des "moindres carrés".

$$\sum_{i,j} (y_j^i - f_j(x_1^i, \dots, x_k^i))^2 \quad \text{Eq.9}$$

A ce niveau, il est nécessaire de faire une hypothèse sur la forme générale de F (ex. hypothèse d'une fonction linéaire à la partie 4.3 de ce chapitre). Le **étalonnage** revient alors à déterminer les paramètres de la fonction F afin que cette distance soit minimale, c'est à dire à résoudre un système à plusieurs équations. La résolution littérale est généralement impossible. L'équation 10 montre un exemple de ce système d'équations dans le cas où la fonction F pourrait être définie par la connaissance de p paramètres (a_1, \dots, a_p).

$$\forall q \in N, 1 \leq q \leq p: \sum_i \left((y_j^i - f_j(a_1, \dots, a_p, x_1^i, \dots, x_j^i)) \frac{\partial f_j(a_1, \dots, a_p, x_1^i, \dots, x_j^i)}{\partial a_q} \right) = 0 \quad \text{Eq.10}$$

C'est pourquoi, il a été développé un grand nombre de méthodes différentes de **étalonnage**. Nous verrons les principales après une explication des pré-traitements classiques de centrage et de normalisation.

4.2.2. Centrage et normalisation

Le centrage et la normalisation des données de conductances (X- variables) comme des concentrations (Y- variables) sont des pré- traitements classiquement utilisés. Ils sont souvent indispensables notamment pour les réseaux de neurones. Il existe d'autres techniques moins classiques que nous aborderons plus tard (chapitre 4) [36].

Le **centrage** ("mean- centering") consiste à retrancher la moyenne de toutes les variables d'un même échantillon (eq.11). Ceci permet d'éliminer alors l'offset d'une fonction par un changement de variable. Dans le cas simple d'une droite, il s'agit d'éliminer l'ordonnée à l'origine. Pour notre étude, il s'agit de la valeur de la conductance sous air.

$$X_{cent}(i) = X_{ij} - \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J X_{ij} \quad \text{Eq.11}$$

Pour le $i^{ème}$ échantillon et J variables

La **normalisation** ou **standardisation** consiste quant à elle, à donner la même variance à toutes les variables en normalisant généralement par l'écart type de chaque échantillon la valeur de chaque variable (eq.12). Elle est souvent utilisée quand les composants sont des grandeurs différentes ou ont différents ordres de grandeur [36], ce qui est notre cas pour les concentrations. Elle est à éviter si l'écart type est faible car elle pourrait dans ce cas exagérer l'influence de variables bruitées. Mais ce ne sera pas notre cas car nous avons pris toutes les précautions au niveau de l'instrumentation.

$$X_{sta}(i) = \frac{X_{ij}}{\sqrt{\frac{1}{J-1} \sum_{j=1}^J (X_{ij})^2}} \quad \text{Eq.12}$$

Pour le $i^{ème}$ échantillon et J variables

ETALONNAGE: (apprentissage)

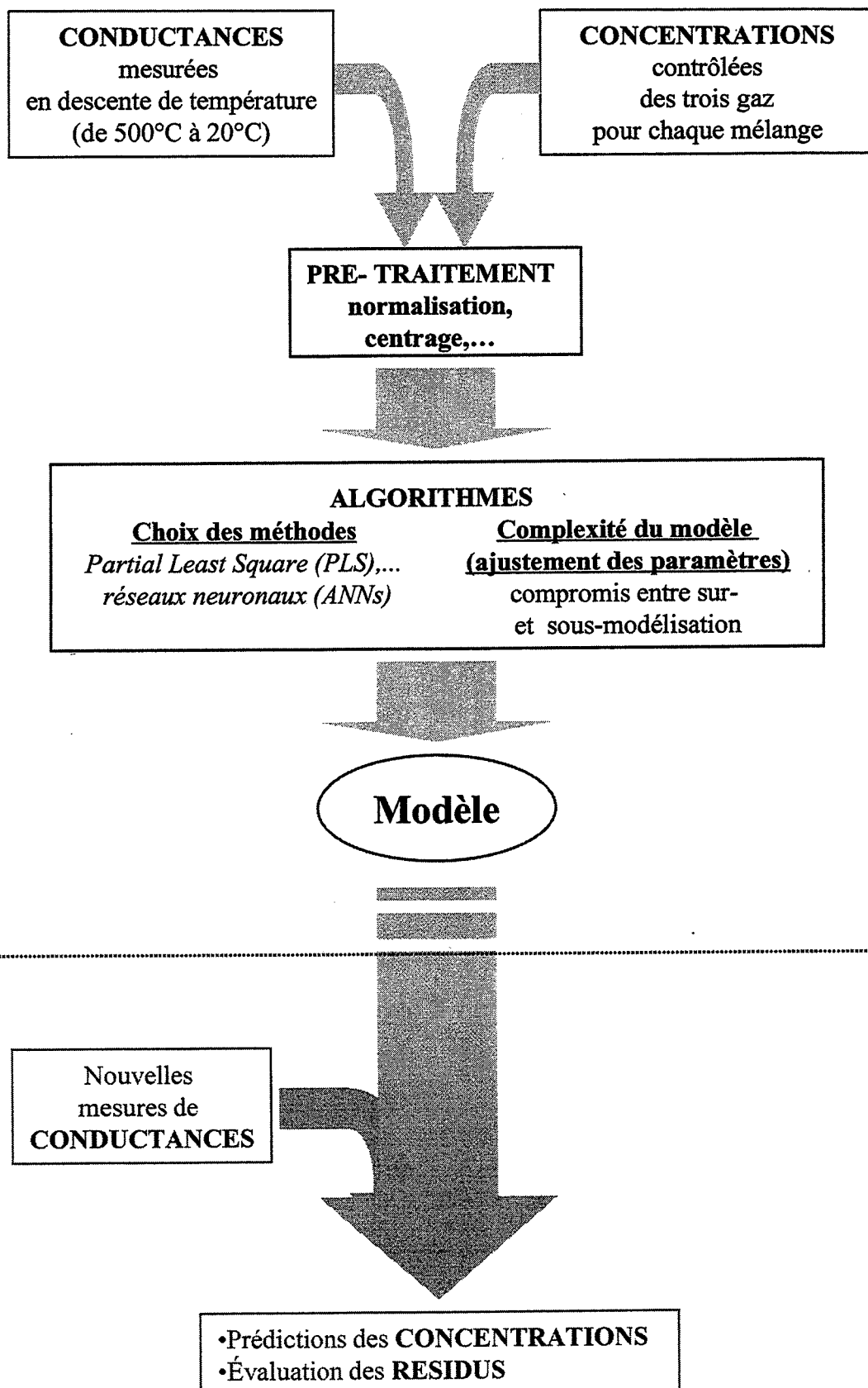


Fig.16:Principe d'analyse multivariables.

4.3. Méthodes matricielles [34,35,36,38]

Nous faisons ici l'hypothèse que la fonction **F** est **linéaire**. Elle est entièrement définie par une matrice dont nous devons déterminer les coefficients.

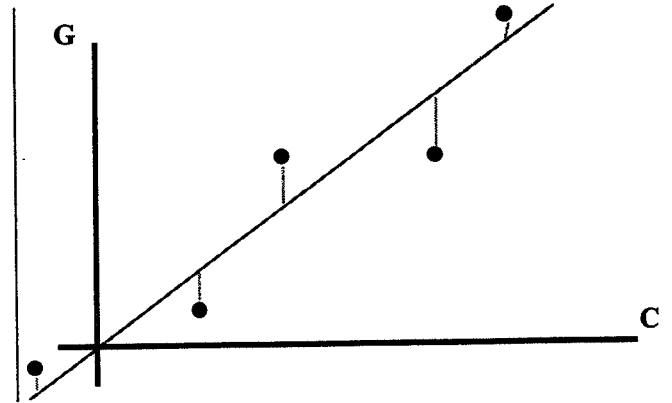
Nous présenterons ici les différentes techniques matricielles, dites "linéaires": d'abord, les deux méthodes classiques de moindres carrés "**Classic least square**" (CLS) et "**inverse least square**" (ILS) puis celles qui font appel à l'analyse de facteurs comme "**principal components regression**" (PCR) et enfin "**Partial least square**" (PLS) que nous avons retenu.

4.3.1. "Classic least square" (CLS) ou *K*-matrice

La méthode "classic least square" (CLS) est une extension multivariables de la méthode dite de régression linéaire, permettant de déterminer la droite passant "au plus près" d'un ensemble de point en minimisant les erreurs sur les conductances (fig.17).

fig.17: CLS

Régression d'une variable de conductance *G* sur une variable de concentration *C* (exemple à une dimension).



Pendant la phase de **étalonnage**, nous supposons que les matrices de **conductances** G_o et de **concentrations** C_o (éq.13), relatives à un certain nombre d'échantillons, sont connues. Le but est alors de déterminer la **matrice K** (éq.14), décrivant au mieux la relation entre G_o et C_o . Il faut donc minimiser la matrice d'erreur *E*, homogène à des conductances.

$$G_o = C_o K + E \quad \text{Eq.13}$$

La matrice C_o n'est généralement pas carrée. C'est une matrice $I \times J$ où *I* est le nombre d'échantillons et *J* le nombre de gaz. Elle n'est donc pas inversible. On peut alors montrer que la solution la plus satisfaisante au sens de la distance euclidienne, est d'utiliser le **pseudo-inverse** de C_o (éq.14). $C_o' C_o$ est aussi appelée la **matrice de covariance des concentrations**. Elle peut être inversible car elle est carrée.

$$K = (C_o' C_o)^{-1} C_o' G_o \quad \text{Eq.14}$$

Où C_o est la matrice transposée de C_o
 $(C_o' C_o)^{-1} C_o'$ le pseudo inverse de C_o

Mais pour effectuer une prédiction, nous devons avoir une relation donnant *C*, la variable inconnue de concentrations, en fonction de *G*, la variable connue de conductances. Comme *K* est maintenant connue, nous pouvons y arriver en utilisant le pseudo inverse de *K* (éq.15).

$$C_{\text{inconnues}} = G_{\text{mesurées}} K' (KK')^{-1} \quad \text{Eq.15}$$

L'inversion de ces deux matrices (éq.14, éq.15) imposent toutefois des contraintes sur le choix des variables. Ainsi, dans le cas des concentrations, il faut prendre des précautions sur les valeurs de chaque échantillon. Si deux vecteurs de concentrations sont colinéaires, c'est à dire que les valeurs de l'un se déduisent de l'autre par une combinaison linéaire, alors la matrice $C'C$ ne sera pas inversible.

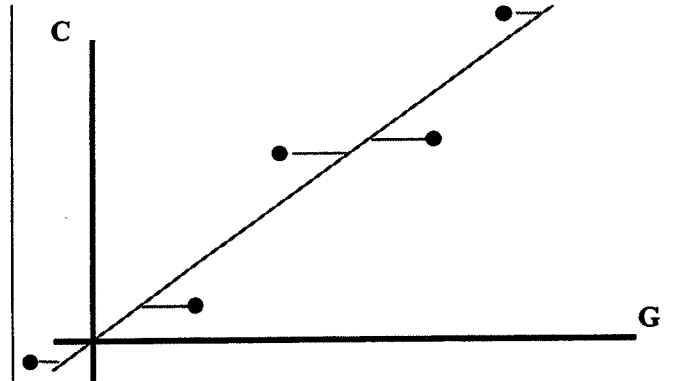
Remarquons ici que, quelque soit la méthode utilisée, il sera nécessaire d'avoir le nombre I d'échantillons supérieur au nombre J de gaz et le nombre K de conductances supérieur à J .

Cette méthode a donc l'**avantage** d'être simple et de laisser libre le nombre de variables de conductances pour la modélisation. Mais elle a l'**inconvenient** majeur de nécessiter la connaissance de l'ensemble des composés du mélange gazeux et de leurs concentrations pour fonctionner en prédiction. Ce procédé ne résout donc pas le **problème dit des impuretés** qui ne sont pas nécessairement toutes connues lors du **étalonnage**.

4.3.2. "Inverse least square" (ILS) ou P- matrice.

Cette méthode est aussi une méthode de régression mais au lieu de minimiser l'erreur sur les conductances comme CLS, elle minimise l'erreur sur les variables de concentrations (fig.18).

Fig.18: ILS
Régression de la concentration sur la conductance (exemple à une dimension)



Ici encore pendant la phase de **étalonnage**, les matrices C_o et G_o , relatives à un certain nombre d'échantillons sont connues. Nous cherchons à déterminer la **matrice P** afin de minimiser la matrice d'erreur E , homogène à des concentrations (éq.16).

$$C_o = G_o P + E \quad \text{Eq.16}$$

G_o n'étant pas une matrice carrée, la solution la plus satisfaisante est encore d'utiliser le pseudo inverse de la matrice de conductance (éq.17).

$$P = (G_o' G_o)^{-1} G_o' C_o \quad \text{Eq.17}$$

La matrice P est alors directement utilisable pour la prédiction (éq.18).

$$C_? = G_{\text{mesurées}} P \quad \text{Eq.18}$$

L'avantage majeur de cette technique est de résoudre le problème de la connaissance des impuretés que nous avons mentionné avec la méthode CLS. En effet, si nous étudions l'équation 17 dans le détail des dimensions, il apparaît que chaque colonne de la matrice P qui est associé à un gaz, est indépendante du calcul des autres concentrations (eq.19).

$$G_o = \mathbf{I} \begin{pmatrix} \mathbf{K} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \Rightarrow (G_o' G_o)^{-1} G_o' = \mathbf{K} \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \Rightarrow P = \mathbf{K} \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} Co = \mathbf{K} \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \mathbf{I} \begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ C_{ij} \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ P_{kj} \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \mathbf{K} \text{ Eq.19}$$

Il faudra toutefois que les impuretés interférentes, susceptibles d'être présentes lors de la prédiction, soient présentes de façon significative pendant le étalonnage sans qu'il soit nécessaire de connaître leur concentration.

L'inconvénient majeur réside de nouveau dans l'inversion de la matrice $G_o' G_o$ (eq.17). Pour que cette matrice soit inversible, il est nécessaire d'avoir un nombre de conductances "K" inférieur au nombre d'échantillons I, ce qui peut entraîner un nombre d'échantillons élevé.

De plus, l'inversion de la matrice de covariance des conductances $G'G$ (eq.17) n'est possible que si les conductances sont toutes indépendantes entres elles. Or deux conductances à deux températures voisines seront "presque colinéaires". Même si $G'G$ sera alors mathématiquement inversible, son déterminant sera tellement faible que la matrice P aura de fort coefficients (en valeur absolue) rendant la prédiction instable. Une faible différence de signal causée par un bruit de mesure pourra engendrer une grande variation de concentration non justifiée.

Il apparaît un problème commun à ces deux méthodes: toutes les informations fournies pour le étalonnage, sont utilisées pour construire le modèle, y compris le bruit de mesure. Le modèle ainsi réalisé est souvent trop complexe (cas de surmodélisation) et moins performant. La solution réside dans les méthodes d'analyse de facteurs comme PCR et PLS.

4.3.3. Principe de l'analyse de facteurs.

Cette méthode consiste en un changement de X- variables (ou conductances) (fig.19). Les nouvelles variables "T" (appelées **facteurs**) sont des combinaisons linéaires des précédentes [35,36]. Le changement est effectué afin que les nouvelles variables:

- soient indépendantes entre elles pour éliminer le problème de colinéarité.
- soient beaucoup moins nombreuses tout en contenant une grande proportion de l'information utile initiale .

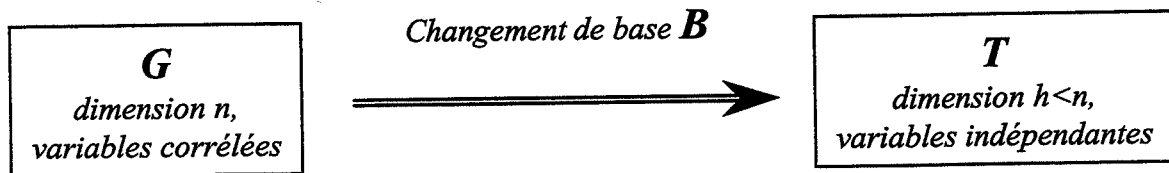


Fig.19: Changement de base des conductances et réduction du nombre de variables.

Il suffit alors à pratiquer la méthode ILS à partir de ces nouvelles variables T et des concentrations. Nous aurons ainsi les avantages de ILS (problème des impuretés) sans en avoir les inconvénients (colinéarités des conductances).

La principale difficulté des méthodes d'analyse de facteurs sera le choix du nombre "h" de facteurs qui détermine la complexité du modèle.

4.3.4. "Principal component regression" (PCR).

PCR est la méthode la plus classique d'analyse de facteurs [35]. Le calcul des facteurs se fait uniquement à partir des X- variables (conductances). Le changement de base revient à effectuer une **diagonalisation de la matrice de covariance G'G** au sens de l'algèbre linéaire. Les nouvelles variables seront constituées des **vecteurs propres**.

Si cette méthode PCR permet de résoudre les problèmes de CLS et ILS, elle a aussi une limite. Le changement de base s'effectue en effet uniquement sur les conductances et ne tient pas compte des corrélations entre les conductances et les concentrations. Or il peut arriver que des conductances soient plus ou moins corrélées entre elles selon la nature et la concentration de l'environnement gazeux. Il lui est donc souvent préféré une méthode plus récente et plus complexe: "Partial least Square" (PLS).

4.3.5. "Partial least square" (PLS)

Cette technique est aussi une méthode d'analyse de facteurs. Elle utilise un changement de variables de conductances vers de nouvelles variables indépendantes et moins nombreuses. Contrairement à PCR, le calcul des facteurs s'effectue en tenant compte aussi des concentrations.

Il existe deux variantes qui utilisent ce même principe. L'une ne traite qu'un seul composant à la fois et est appelée **PLS1**. Il est donc nécessaire d'effectuer autant de calibrages que de composants gazeux. La seconde, appelée **PLS2**, gère l'ensemble des composants en même temps. Par souci de simplification des calculs, nous utiliserons principalement PLS2 au cours de nos travaux. Toutefois, dans la mesure où le changement de variable est optimisé pour chaque composant, on peut observer que PLS1 est très légèrement meilleur que PLS2. C'est en outre le plus simple à décrire (eq.20).

$$G \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow[W \text{ changement de base}]{} \\ \xleftarrow[P \text{ (réduction d'information)}]{} \end{array} \right. T \xrightarrow[B \text{ régression}]{} C \quad \text{Eq.20}$$

Le **étalonnage** de PLS1, consiste à construire ensemble les matrices de changement de base **W** ("loading vectors"), de réduction **P** et de régression **B**, en utilisant conjointement les conductances et les concentrations (fig.20). Initialement, nous connaissons donc les conductances G_0 et les concentrations associées C_0 pour un certain nombre d'échantillons. Il s'agit de déterminer itérativement les matrices **W**, **P** et **B**, en extrayant et en éliminant à chaque itération, l'information supposée utile des matrices **G** et **C**.

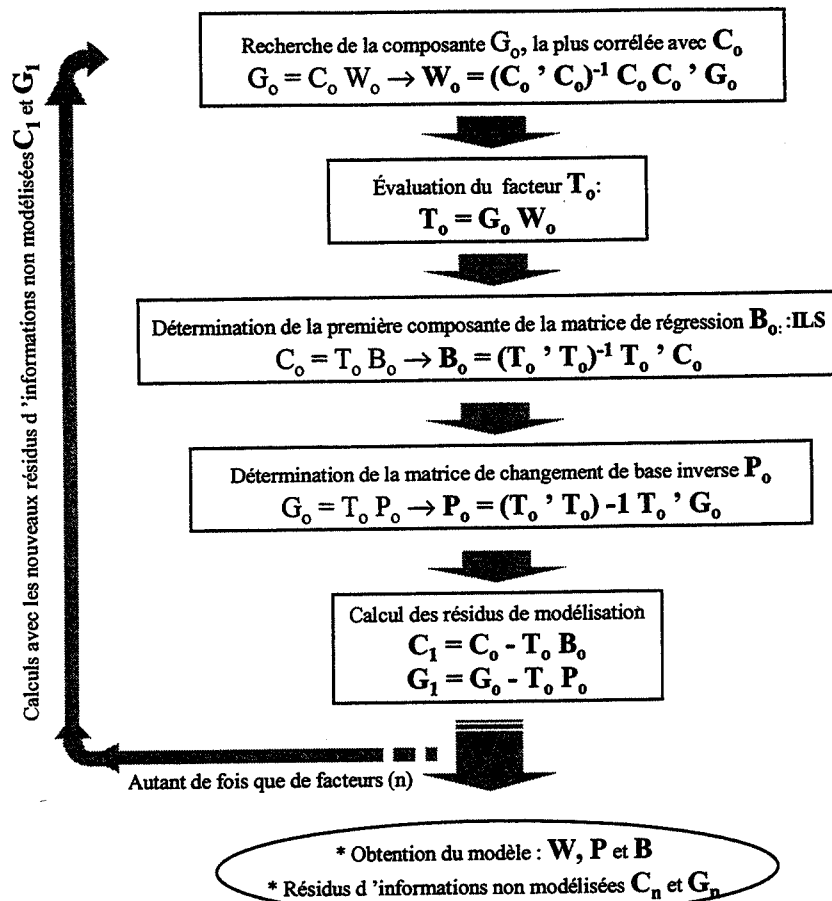


Fig.20: Algorithme de étalonnage de PLS1

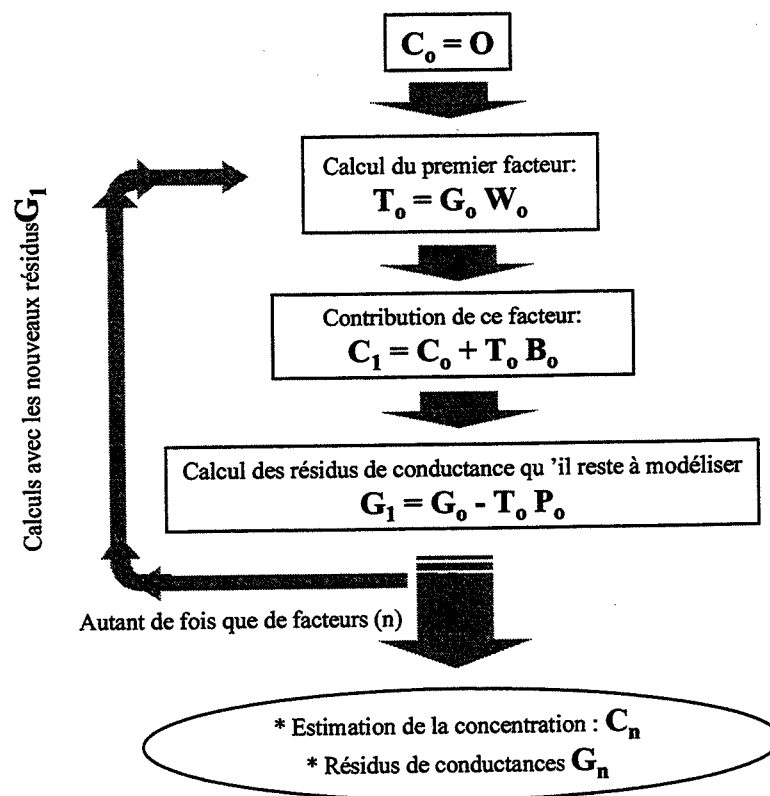


Fig.21: Algorithme de prédiction de PLS1.

Pour la phase de **prédiction**, la matrice de conductance G_0 est connue et la matrice de concentration C_0 est initialement nulle. La concentration C_1 est ensuite construite à chaque itération en extrayant et en éliminant l'information de la conductance G_1 correspondante (fig.21). La concentration finale C_n sera alors la somme des contributions des différents facteurs.

Outre la détermination des concentrations à l'aide du modèle et des conductances, PLS permet aussi de faire une **analyse des résidus de conductances** (fig.20, fig.21). L'information de conductance restant en fin de prédiction est appelé résidu. Normalement, ces résidus sont du même ordre de grandeur que le bruit de mesure. L'observation de ces résidus et leur comparaison avec ceux obtenus lors de l'étalonnage peut alors permettre de détecter des événements non présents lors de l'étalonnage (humidité, nouveaux gaz, anomalie d'instrumentation,...) pour éventuellement invalider la mesure de prédiction.

Comme pour PCR, la difficulté de PLS réside dans le choix du nombre de facteurs et donc dans la complexité du modèle comme nous le préciserons plus loin (partie 4.5 de ce chapitre).

Pour conclure sur l'ensemble des méthodes dites matricielles, il peut s'avérer qu'elles ne soient pas suffisantes dans le cas où la relation entre les X- variables et les Y- variables n'est pas linéaire. Or c'est le cas de la relation entre les conductances à différentes températures et les concentrations.

Pour aborder ces phénomènes non linéaires, il existe généralement plusieurs approches que nous étudierons:

- **PLS** peut ainsi modéliser rigoureusement des phénomènes non linéaires sous certaines conditions (annexe A) et au prix d'une augmentation du nombre de facteurs.
- On peut aussi utiliser les méthodes dites matricielles comme PCR ou PLS en ajoutant des variables afin de **linéariser la relation** [39]. "PCR non linéaire" utilise ainsi les variables originales et leur carré. Pour notre part, nous utiliserons PLS avec un pré- traitement adapté à chaque gaz.
- Les **réseaux de neurones** sont enfin souvent utilisés pour leur grande souplesse.

4.4. Réseaux de neurones ("artificial neural networks", ANNs) [40,41]

Le but est le même que pour les méthodes dites matricielles: réaliser un modèle de la relation entre les conductances (entrées) et les concentrations (sorties). Mais la façon de procéder est entièrement différente. Le vocabulaire l'est aussi, souvent emprunté à celui de la biologie humaine (neurones,...).

4.4.1. Généralités

C'est une méthode mathématique d'optimisation itérative. Un réseau neuronal est constitué de plusieurs **couches** ("*layer*"), elles-mêmes composées de **neurones**, cellules ou nœuds ("*neuron*") (fig.22). Les neurones de chaque couche sont interconnectés entre eux par des **liaisons synaptiques** ayant un **poids** W_i ("*weight*") et parfois un **offset** B_i ("*bias*"). L'information se propage généralement de façon parallèle de la couche des entrées E_i vers les sorties. Elle transite à travers les couches intermédiaires ou cachées. Les variables d'entrée sont successivement pondérées par les coefficients synaptiques W_i , sommées à l'entrée de la couche suivante.

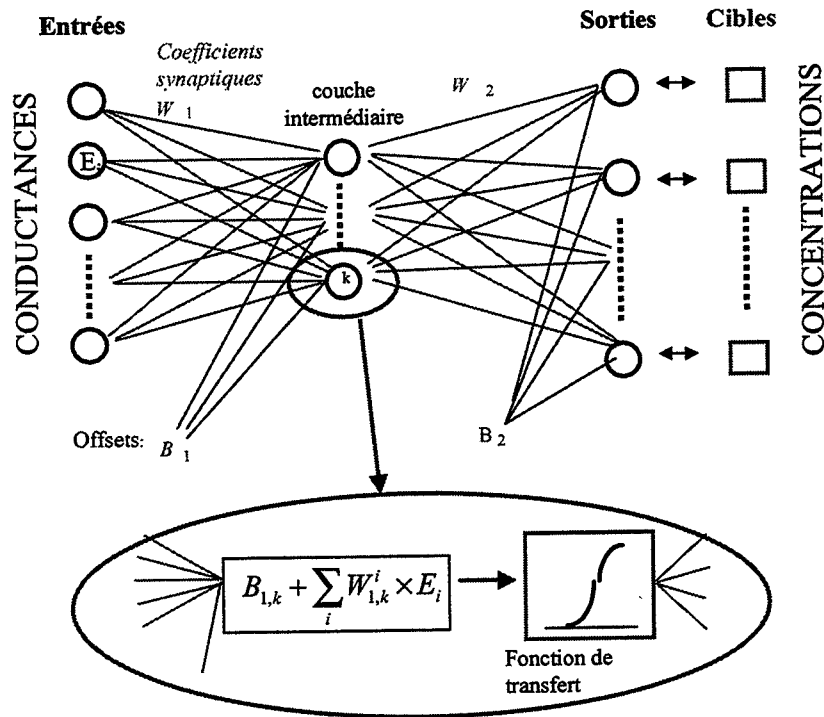


Fig.22: Exemple d'architecture d'un réseau de neurones

L'ensemble est ensuite transformé par une **fonction de transfert** généralement non linéaire (fig.23). Nous pouvons d'ailleurs remarquer que si les fonctions de transfert sont linéaires, alors la méthode est identique aux méthodes dites linéaires précédemment exposées: CLS ou ILS s'il n'y a aucune couche intermédiaire, PCR ou PLS, s'il y a une couche intermédiaire dont les neurones sont les facteurs.

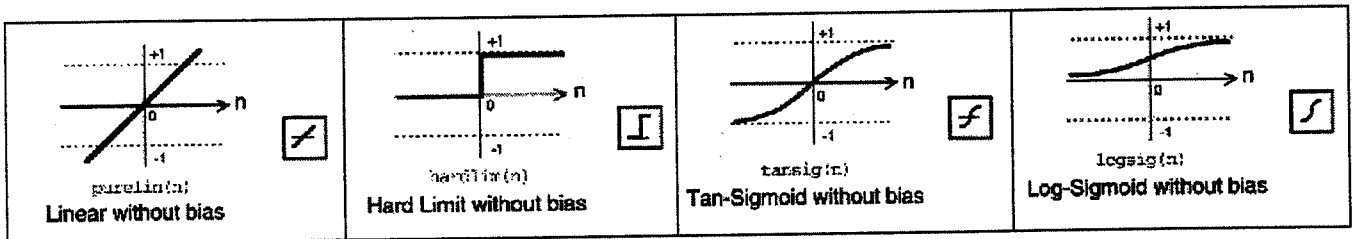


Fig.23: Différents types de fonction de transfert [41]

Toutes ces opérations sont renouvelées plusieurs fois. A chaque itération, les poids, les offsets et les valeurs des neurones de la couche intermédiaire sont modifiés afin d'obtenir des valeurs en sortie proches de celles des concentrations réelles.

La combinaison de toutes ces opérations permet de modéliser de façon arbitraire des fonctions non linéaires. Comme pour les méthodes matricielles, il y a deux phases d'utilisation: une phase **d'apprentissage** qui correspond à l'étalonnage, une seconde de **prédiction**. Les réseaux de neurones sont des méthodes itératives d'approximations successives. Il en existe plusieurs types qui se distinguent selon leur **architecture** ("network architecture") et leur **façon d'évaluer** les différents paramètres ("neuron model").

L'**architecture** propose d'innombrables possibilités. Le nombre d'entrées ou de couches peut varier. Les liaisons peuvent être seulement entre couches successives ou avec des retours à la couche précédente ("recurrent networks") ou bien les variables d'entrée peuvent être un vecteur ou une matrice.

La **modélisation** peut aussi s'effectuer de plusieurs façons. L'**initialisation des paramètres** W_i et B_i se fait généralement au hasard. Toutefois, là encore, plusieurs techniques existent. Nguyen et Widrow [41] modulent ainsi la place laissée au hasard et augmentent la vitesse de convergence l'apprentissage.

Quant à la manière d'apprendre, plusieurs algorithmes existent:

- La technique "**perceptron**" a une fonction de transfert "tout ou rien" ("*hard limit*"). Elle convient plutôt au problème simple de classification de formes.
- La technique "**Adaline**" utilise une fonction de transfert linéaire.
- La **rétropropagation** ("*backpropagation*") généralise l'algorithme à des fonctions de transfert non linéaire.
- Les **systèmes associatifs** sont plutôt utilisés dans la cartographie de caractéristique compétitives ("*Hebbian learning*", "*Instar learning*", "*outstar learning*", ...)
- Les **réseaux à auto organisation** ("*self-organizing network*") ont des liaisons qui forment des groupes de neurones (ex.: ART).

Mais dans le cas de relation non linéaire, les réseaux de neurones n'ont d'intérêt que s'ils utilisent une fonction de transfert non linéaire. La méthode la plus connue et que nous utiliserons, est celle de la rétropropagation.

4.4.2. Définition du réseau de neurones utilisé: rétropropagation

Le **nombre de couches** est fixé à **trois**: les entrées, une couche intermédiaire et les sorties.

La fonction de transfert entre les entrées et la couche intermédiaire est le **logarithme de la fonction sigmoïde** ([40],[41]) pour mieux appréhender la non linéarité (éq.21). Une **fonction linéaire simple** suffira entre la couche intermédiaire et celle des sorties.

$$\text{Sigmoïde}(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad \text{Eq.21}$$

L'**initialisation des paramètres** s'effectue au hasard. Dans le cas contraire, la convergence risque d'être plus lente voir impossible [40]. Une amélioration est réalisé en appliquant la méthode de Nguyen et Widrow [41].

L'**apprentissage** est effectué par **rétropropagation** des erreurs. La première itération donne des valeurs de sortie, qui sont comparées aux valeurs cibles, à savoir les concentrations (fig.22). Les poids W_i et les offset B_i sont alors légèrement modifiés dans le sens d'une diminution de l'erreur rétropropagée. L'opération est effectué un certain nombre de fois avec tous les échantillons. L'architecture du réseau étant fixée (notamment le nombres de neurones de la couche intermédiaire), le nombre d'itérations, généralement plusieurs centaines ou plusieurs milliers, détermine alors la complexité du modèle.

La rétropropagation des erreurs est améliorée par un algorithme classique d'optimisation (minimisation de l'erreur) utilisant le paramètre appelé "**momentum**" et un **taux d'apprentissage** (éq.22).

$$\Delta W_{i,j} = m \Delta W_{i,j} + (1-m) \eta r D_i E_j \quad \text{Eq.22}$$

avec $\Delta W_{i,j}$, la variation des poids
 E_j le neurone d'entrée,
 D_i , le delta d'erreur,
 lr , le taux d'apprentissage
 m , le momentum

Le **momentum** est une forme de filtre passe-bas, conférant aux poids et offset une certaine inertie qui leur permet d'éviter le piège des minima locaux. Typiquement, cette constante est fixé à 0.95 [40].

Le taux d'apprentissage est la vitesse à laquelle les poids et offsets sont modifiés. Il peut être optimisé automatiquement. On parle alors de **taux d'apprentissage adaptable** [40].

En conclusion de l'ensemble des méthodes matricielles et des réseaux de neurones, il semble que **PLS et les réseaux de neurones soient les mieux adaptés à la détermination de concentrations de gaz à l'aide des mesures de conductances électriques à différentes températures**. Leur difficulté commune est la détermination de la complexité du modèle: nombre de facteurs pour PLS, nombre de neurones de la couche intermédiaire et d'itérations pour les réseaux de neurones. Ces deux méthodes peuvent être utilisées pour de la classification ou de la prédiction de concentrations de gaz.

4.5. Optimisation de la complexité du modèle

La difficulté de PLS et des ANNs est de déterminer un degré de complexité optimal, c'est à dire fournissant les meilleurs performances en prédiction. Il est en effet possible avec un modèle suffisamment complexe, de modéliser les moindres fluctuations, même celles dues au bruit de mesure. Or l'objectif est de modéliser uniquement l'information utile.

Ainsi, si nous avons une erreur Δx sur la variable X (erreur aléatoire), nous estimerions Y avec une erreur Δy_{mes} (erreur dite de "mesurage") due à la propagation de l'erreur Δx et à laquelle s'ajouterait une erreur due aux imperfections du modèle par rapport à la réalité Δy_{mod} (erreur dite de "modélisation") (eq.23).

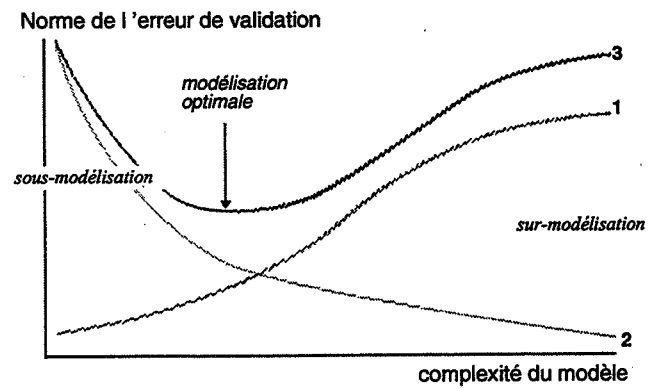
$$\text{erreur sur Y} = \sqrt{\Delta y_{mes}^2 + \Delta y_{mod}^2} \quad \text{Eq.23}$$

En ce qui concerne l'erreur de mesurage, si nous raisonnons en terme d'erreur relative, alors l'erreur relative sur Y sera amplifiée d'un coefficient α par rapport à l'erreur relative sur X. On peut alors montrer que α augmente avec la complexité du modèle. La détermination de la complexité du modèle revient donc à trouver un compromis entre sous- et sur modélisation (fig.24). La complexité du modèle est optimale quand l'erreur totale est minimale.

Fig.24:

Détermination de la complexité optimum.

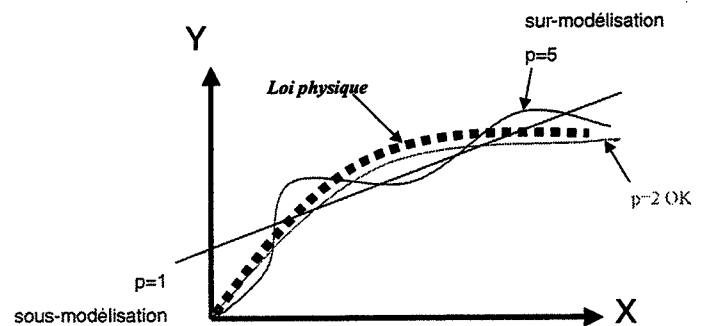
- (1) erreur Δy_{mes} due à l'erreur de mesure de X ,
- (2) erreur de modélisation Δy_{mod} ,
- (3) erreur totale



Prenons un exemple d'une loi physique mono- variable. Cherchons à faire une modélisation à partir de cinq points expérimentaux et à l'aide d'une loi de type polynomiale (fig.25). Un polynôme de degré 1 n'est pas assez complexe pour modéliser notre loi. C'est un cas de **sous modélisation**. Celui de degré 5, trop complexe, tend à modéliser les erreurs de mesures. C'est un cas de **sur- modélisation**. Celui qui correspond le mieux à la loi physique, a un degré égal à 2.

Fig.25:

Exemple de sous- ou sur- modélisation d'une loi physique monovariante.
Modélisation par un polynôme de degré p .



Nous pouvons aussi voir sur cet exemple trivial que si nous avions 50 points expérimentaux, ce polynôme de degré 5 serait alors plus proche de la réalité. En fait, le risque de surmodélisation tend à disparaître par un effet de lissage s'il est possible d'avoir un nombre important d'échantillons.

Pour établir le degré optimum de la complexité, il existe plusieurs techniques [36]. Dans le cas où il existe qu'un seul jeu d'expérimentations (plusieurs échantillons), la technique "*leverage correction*" simule des échantillons sur lesquels le modèle est testé (phase de prédiction). Une autre technique, "*cross validation*" construit des modèles avec une partie des échantillons et les teste sur la partie complémentaire. Mais la meilleure validation d'un modèle et que nous retiendrons pour PLS, est l'utilisation d'échantillons dits de validation, non utilisés pendant la phase d'étalonnage.

Dans le cas des réseaux de neurones, le choix du nombre optimal de neurones s'effectuera de même mais le temps de calculs sera plus long. Quant au choix du nombre d'itérations, il peut aussi se déterminer sur deux jeux d'échantillons distinctes: l'un pour la construction du modèle (noté étalonnage), l'autre pour sa validation (noté validation) (fig.26).

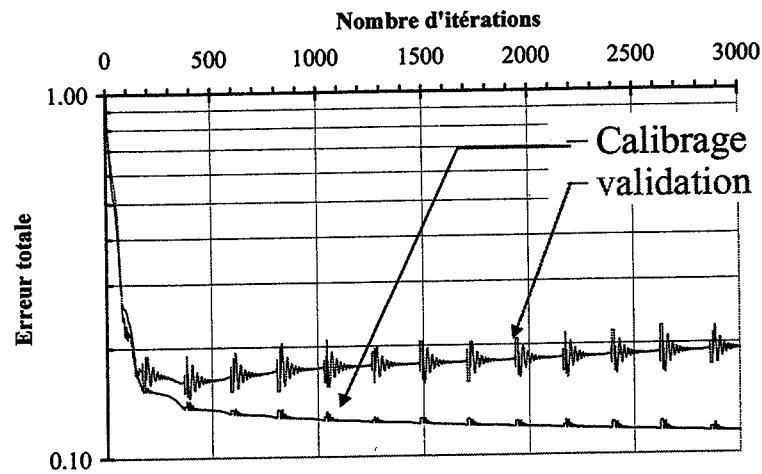


fig.26: *évaluation du nombre optimal d'itérations pour un réseau de neurones à une seule couche intermédiaire de 6 neurones.*

Après avoir exposé les difficultés pour déterminer le degré optimal de complexité du modèle, nous précisons la notion de classification souvent utilisée dans la littérature. Notre objectif portant plutôt sur la détermination quantitative des concentrations, nous nous attacherons par la suite essentiellement à la notion de prédiction.

4.6. Présentation et évaluation des résultats de prédiction

Les résultats seront présentés généralement sous la forme d'un graphe, concentration prédite en fonction de la concentration réelle générée par notre banc de mesures. Afin de comparer les performances sur les trois gaz en même temps, nous normaliserons souvent chaque concentration par la valeur de la gamme de chaque gaz. (fig.28).

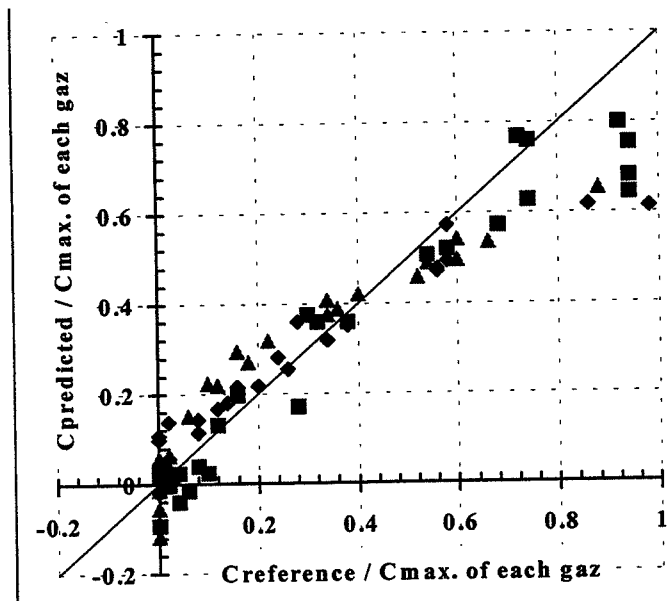
Fig.28:

Exemple de résultats de prédiction [43].

(■) *vapeur d'éthanol (0-80ppm),*

(♦) *CO (0-300ppm)*

(▲) *méthane (0-1000ppm).*



Le but est évidemment d'obtenir les points le plus proche possible de la bissectrice (fig.29.a). Cette représentation nous permet aussi d'éliminer des échantillons non représentatifs (erreur de manipulation,...) (fig.29.c) ou de détecter un comportement non linéaire (fig.29.d).

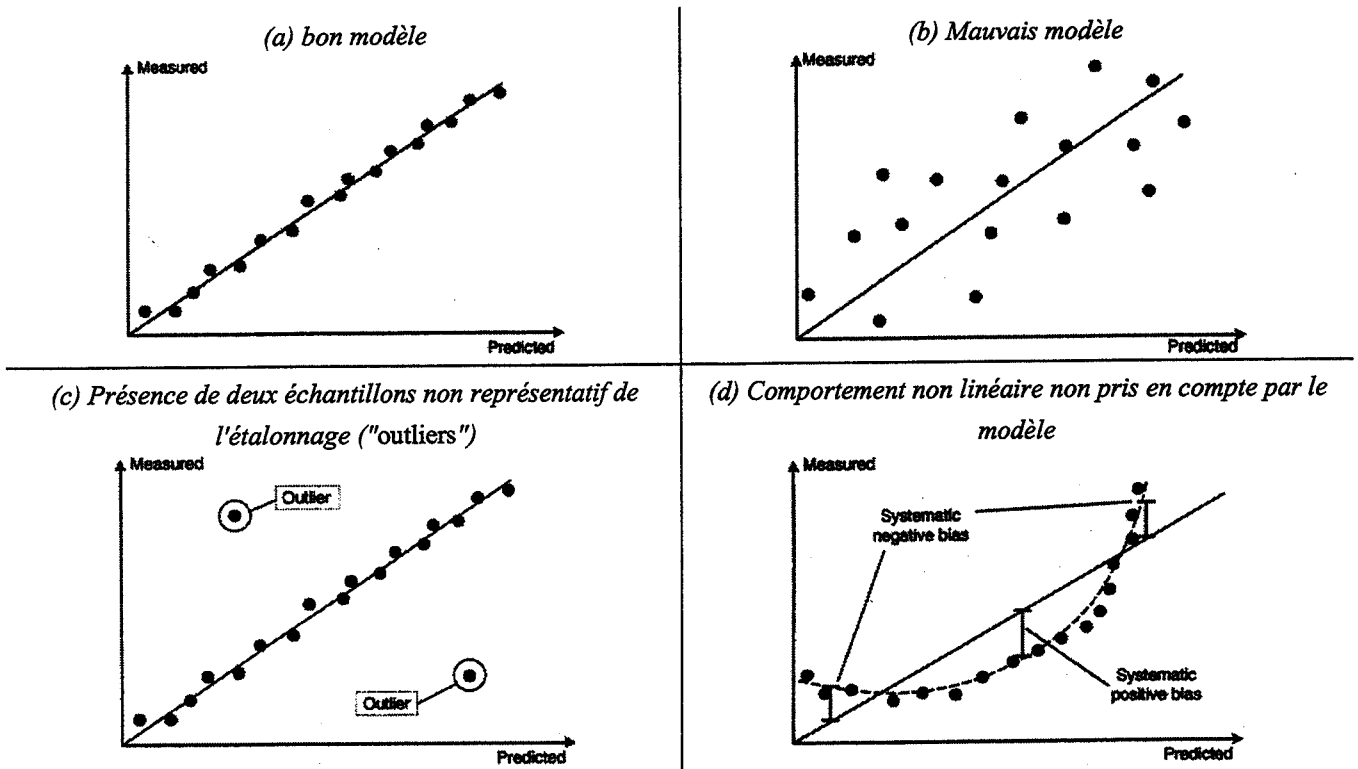


Fig.29: Schémas de situation de prédiction: concentration réelle en fonction de la concentration prédite. [36].

Afin d'évaluer numériquement ces résultats, nous pouvons utiliser la **racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs de prédiction** qui est la traduction de "*Root mean square error of prediction*" (**RMSEP**) [35,36,37]. Elle caractérise l'erreur de prédiction dans l'unité des concentrations utilisé lors de l'étalonnage (équ.24), c'est à dire en ppm volumique. Dans l'hypothèse où la distribution de concentrations utilisée lors de l'étalonnage est représentative de l'ensemble de la gamme, RMSEP constitue l'incertitude de mesure qui pourra être utilisée pour qualifier la méthode.

$$\text{Pour le } j^{\text{ème}} \text{ gaz et } I \text{ échantillons, } RMSEP(j) = \sqrt{\frac{1}{I} \sum_{i=1}^I (C_{ij}(\text{prédite}) - C_{ij}(\text{réelle}))^2}$$

Eq.24

Dans le cas de notre étude, ce critère est parfois insuffisant, notamment lorsque nous souhaitons comparer les résultats des différents gaz. nous utiliserons alors plutôt une **valeur relative de RMSEP**. Nous considérerons que la **gamme de chaque gaz** constitue la valeur la plus significative de l'ordre de grandeur des concentrations. Le critère de comparaison sera ainsi le rapport de RMSEP par cette ordre de grandeur (équ.25). Nous le noterons **RRMSEP** ou **RMSEPr** et l'exprimerons en pourcentage.

$$RRMSEP(j) = \frac{RMSEP(j)}{\text{gamme}(j)} \times 100 \%$$

Eq.25

Si l'essentiel de nos travaux repose sur la comparaison des concentrations prédites et des concentrations réelles, nous avons aussi utilisé une autre possibilité intéressante de PLS qui est l'**analyse des résidus de prédiction**. En effet comme le suggère l'algorithme de PLS (fig.21), il est facile de connaître la part de l'information (conductance) qui n'est pas utilisée à chaque

prédiction. Si celle-ci est trop importante par rapport à celle évaluée lors de la phase d'étalonnage, il est alors possible que les concentrations prédites soient erronées.

Une analyse de ces résidus permet donc d'auto valider chaque prédiction et de détecter sans le déterminer un événement inconnu susceptible de fausser les résultats. Dans le domaine des capteurs, il peut s'agir tout simplement de l'humidité qui n'aurait pas été prise en compte lors de la phase d'étalonnage ou d'une anomalie d'appareillage. Un exemple de détection d'anomalie est présenté sur la figure 31. Martens [35] a ainsi défini une formule empirique, appelée "deviation" (annexe B) qui peut permettre de détecter la présence de l'éthanol (B) dans le cas de la détection de méthane (A).

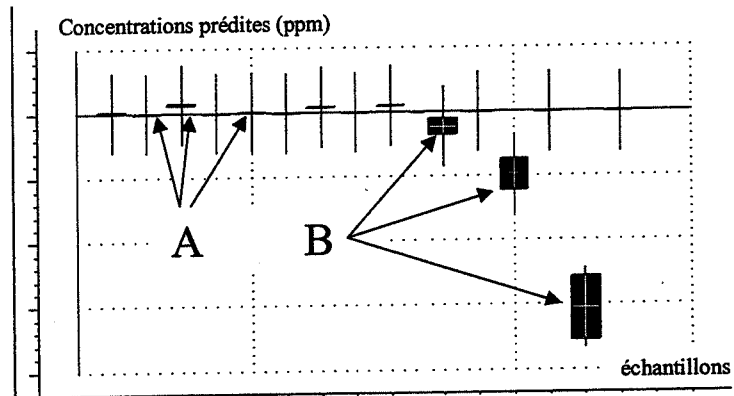
Fig.30:

Exemple de prédiction de plusieurs échantillons avec visualisation de la "deviation" [36].

Étalonnage du méthane seul.

A. Prédiction du méthane seul.

B. Prédiction du méthane en présence de vapeur d'éthanol.



Après avoir présenté toute la complexité de la détection de gaz par microcapteurs et l'intérêt des méthodes d'analyse multivariables, nous concluons ce premier chapitre par un état de l'art.

5. ETAT ACTUEL DU SUJET AU NIVEAU INTERNATIONAL

Dans le domaine des capteurs, la revue **Sensors and Actuators** fait référence. Elle constitue avec les congrès comme "**Euroensors**" et "**Sensors**", notre base essentielle d'étude [44-78]. D'autres comme **Analytical Chemistry** présentent aussi des résultats d'analyse multivariées mais peu font appel à des microcapteurs à base de SnO_2 . Il s'agit plutôt de techniques de spectrométrie.

Nous avons réalisé une étude bibliographique portant sur l'application des méthodes d'analyse multivariées à la détection de gaz par microcapteurs, essentiellement ceux à base de SnO_2 . L'étude menée essentiellement sur les deux dernières années (1997-98) a été suffisante en réunissant plus d'une trentaine d'articles intéressants et surtout en présentant l'ensemble des différents types d'études menées sur le sujet. Nous en avons extrait les principaux thèmes que nous avons reporté dans le tableau 2 et que nous discuterons ensuite.

Tableau 2: Etat de l'art.

| Réf. | Auteurs | Type de capteurs | Méthodes d'analyse multivariées | Application visée, nature des gaz |
|------|-----------------------|---|--|---|
| [8] | W.Göpel (1998) | Tous | PCR,PLS,ANNs,... | Synthèse sur les nez électroniques |
| [44] | A. Heilig (1998) | Matrice de 3 capteur ("array") SnO_2 , $\text{SnO}_2 + \text{Pt}$, $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ | non | CO , CH_4 , Ethanol |
| [47] | J.W. Gardner (1994) | Multicapteurs d'oxydes métalliques, polymères,... | PCR,ANNs,... | Synthèse sur les nez électroniques |
| [48] | H.Ulmer (1997) | Multicapteurs (MOSES): QMB, oxydes métalliques, cellules électrochimiques, MOSFET,... | PLS, PCA, ANNs | Nez électronique, Classification, café, tabac, whisky, huile d'olive |
| [49] | G. Huyberechts (1997) | Matrice de 3 capteurs: SnO_2 , $\text{SnO}_2 + \text{PT}$, capteur d'humidité | ANNs "feed forward" | CO , CH_4 en air humide. |
| [50] | U.Hoefer (1997) | Multicapteurs, SnO_2 en couches minces de différentes épaisseurs | PLS, PCR | Gaz de ville, humidité, CO , Nox |
| [51] | G.Faglia(1997) | Multicapteurs, SnO_2 , $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$, Pt , In , $+(Ti+W)$, capteur 'humidité | ANNs: "feedforward" perceptron, 2 couches, cluster | CH_4 , éthanol, humidité variable |
| [52] | E. Llobet (1998) | SnO_2 , couches épaisses | Non, modèle physico-chimique | Mélanges binaires d'éthanol, toluène et éthyl- benzène |
| [53] | K. Brudzewski (1998) | Multicapteurs: Semiconducteurs (TGS813 Figaro, MQK-T KenLuck Electr., W-capteur) | ANNs: ART de type Elman | CH_4 dans l'air |
| [54] | G. Meiser (1997) | Multicapteurs de type commerciaux (10): semiconducteurs, une sonde électrochimique | PCA, ANNs | Classification, CO , CH_4 , O_2 dans l'azote |
| [55] | S. Beling (1998) | SnO_2 | ANNs "feedforward" | 2-Acetyl –1-pyrrolin, Furaneol, nezène |
| [56] | A. Heilig (1997) | Un capteur SnO_2 , chauffage sinusoïdal | FFT+ANNs | CO , NO_2 |
| [57] | L. Holmstrom (1997) | - | ANNs | - |
| [58] | P. Corcoran (1998) | Multicapteurs (8), SnO_2 | ANNs+algorithme génétique | Classification, thé |
| [59] | M. Hubin (1997) | SnO_2 (Figaro, Motorola) | ANNs | - |
| [60] | S.W. Moore (1993) | Multicapteurs: TGS822, TGS813, TGS815, $\text{SnO}_2 + \text{PD}$, $\text{SnO}_2 + \text{Au}$, $\text{SnO}_2 + \text{Rh}$ | ANNs: pré traitement, cluster,... | H_2 , CH_4 , CO , CO_2 |

| Réf. | Auteurs | Type de capteurs | Méthodes d'analyse multivariables | Application visée, nature des gaz |
|---------|--------------------------|--|---|---|
| [61] | F.Sarry (1998) | Multicapteurs (TGS832) | PCA | Classification, CO ₂ , R134a forane |
| [62] | E. Llobet (1997) | Multicapteurs commerciaux (Figaro, 4 capteurs) | PCA, ANNs: "feedforward", cluster | Classification, prédiction: éthanol, toluène, o-xylène |
| [63] | T. Nakamoto (1997) | Multicapteurs commerciaux: SnO ₂ , capteur à résonance à quartz | Méthode itérative pour recréer des mélanges | Hexanol, 2-hexanone, hexane |
| [64] | B. Yea (1997) | Semiconducteurs | ANNs+ logique floue+FFT | Butane, hydrogène, gaz LP, méthane, gaz de ville |
| [65] | Z. Wang (1995) | Multicapteurs (7 TGS) | ANNs+fonction de transfert basée sur un modèle physico-chimique | Toluène, benzène |
| [66] | D.S. Vlachos (1997) | SnO ₂ | ANNs: ART | CO, éthanol dans l'air |
| [67] | J. Gutiérrez (1997) | Multicapteurs (15): SnO ₂ , TiO ₂ , différents dopants (PT, Pd, Al) | CLS, ILS, PCR, PLS, ANNs | Mélanges binaire, ternaire, quaternaire de benzène, chloroforme, toluène, méthyl-éthyl-kétone |
| [68] | D. Gnani (1998) | Multicapteurs: SnO ₂ , SnO ₂ +Pt, SnO ₂ +Pd, différentes températures | ANNs, pré-traitement avec un autre ANNs | H ₂ S, NO ₂ |
| [69] | T. Eklöv (1998) | 5 capteurs Pd-MOSFET placés dans un tunnel catalytique | PCA, ANNs ("feedforward") | Classification, prédiction: H ₂ , éthanol |
| [70] | P. Althainz (1996) | Multicapteurs: 39 oxydes métalliques, 2 mesures de températures | Modèles physico-chimiques | Propane, propanol, éthanol, CO, toluène |
| [71] | T. Takada (1998) | SnO ₂ , In ₂ O ₃ | non | H ₂ , CO, éthanol, alcanes, VOC |
| [72] | A. Zeppenfeld (1997) | Multicapteurs, SnO ₂ dopé | non | CO, NO _x |
| [73] | G. Horner (1990) | Multicapteurs, SnO ₂ (TGS) | Partial Model Buiding (PMB) | Classification et prédiction: mélanges de méthane / n-butane, et de méthane / CO. |
| [74] | K.K. Shukla (1998) | SnO ₂ , SnO ₂ dopé par ZnO, MoO, CdS, | ANNs (ART) | CCl ₄ , Xylène, éthyl-méthyl-kétone, acétone dans l'azote. |
| [75] | C.A. Papadopoulos (1997) | SnO ₂ , InO ₂ dopés | - | classification |
| [76-77] | J. Mitrovics (1998) | Multicapteurs (MOSES) | PCA | Classification: Différents aldéhydes, nez électroniques |
| [78] | P. E. Keller (1995) | Multicapteurs (systèmes "MOSES") | - | Nez électroniques |

5.1. Les gaz

Selon l'ensemble des articles [44-78], la majeure partie des **gaz étudiés** sont les mêmes que ceux de notre étude, à savoir le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthanol. Les autres études concernent principalement les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatiles (VOC) et l'hydrogène (H₂). Le choix des gaz dépend essentiellement de l'objectif industriel associé à l'étude. Le traitement de mélanges reste rare et à des concentrations relativement plus importantes que les nôtres sauf dans le cas de l'étude d'odeurs par un nez électronique [8,47-48]. Nous pouvons aussi noter l'importance accordée au **taux d'humidité**, à la **température ambiante** et au **débit**. Ils sont présentés comme variables ou fixes, mesurés par des moyens classiques et

commerciaux [49-51] ou directement contrôlés à la source (système d'humidification, débitmètres massiques,...) [44,49,52-56].

5.2. Les capteurs

La majorité des auteurs utilise des **capteurs commerciaux** [52-53,55,58-65] et en grande proportion ceux de type Taguchi (noté TGS, société Figaro). Lorsque les auteurs travaillent avec des capteurs développés par leurs soins, le développement se fait généralement sur **des couches minces ou épaisses de SnO_2** , parfois avec **d'autres oxydes métalliques** que le SnO_2 [49-51,56,66-71]. Les techniques de dépôt sont variées: évaporation réactive, dépôt chimique ou physique en phase vapeur (respectivement *CVD* ou *PVD*), technique de la croissance rhéotaxiale et oxydation thermique ("*rheotaxial growth and thermal oxidation technique*", *RTGO*) ou sérigraphie ("*screen printing*").

La forme d'utilisation des capteurs la plus employée est celle de la **structure en multicapteurs** (« *array* »), c'est à dire l'utilisation des signaux de plusieurs capteurs pour la modélisation. Il s'agit d'appliquer un même principe mis en évidence par Göpel et repris par Gutiérrez et al [67] : l'idéal est une augmentation de l'information et de la sélectivité en prenant en compte des capteurs répondant de façon différentes.

Les tableaux ou matrices de capteurs peuvent être formés de capteurs à base de **différents types de SnO_2** , généralement dopés par des métaux nobles (Palladium, Platine,...) et maintenus à différentes températures en isotherme [44,49,51,54,56,59-60,67-68,72-75].

Une autre approche est l'utilisation de capteurs faisant appel à **différentes techniques de détection de gaz**. Les capteurs peuvent alors être disposés en série dans des enceintes distinctes où chaque système donne une information. Cette technique est très utilisée pour les « nez électroniques » qui souhaitent détecter une grande quantité d'espèces gazeuses différentes. Ce sont par exemple les systèmes modulaires « *MOSES* » (*modular sensor system*) [8,76-77] (fig.32). Le gaz est introduit dans une première enceinte où la température et le taux d'humidité sont mesurés. Dans une seconde, les capteurs sont des polymères associés à des microbalances à quartz (QMB). Dans les suivantes, les mesures sont effectuées par des capteurs à base d'oxyde métalliques (ex. SnO_2), des cellules électrochimiques (ex. sonde à oxygène) puis des capteurs de type calorimétrique. L'ensemble des signaux constitue l'ensemble des X- variables. Transmises à un ordinateur, elles sont traitées par des algorithmes de reconnaissance de forme et d'analyse de facteurs.

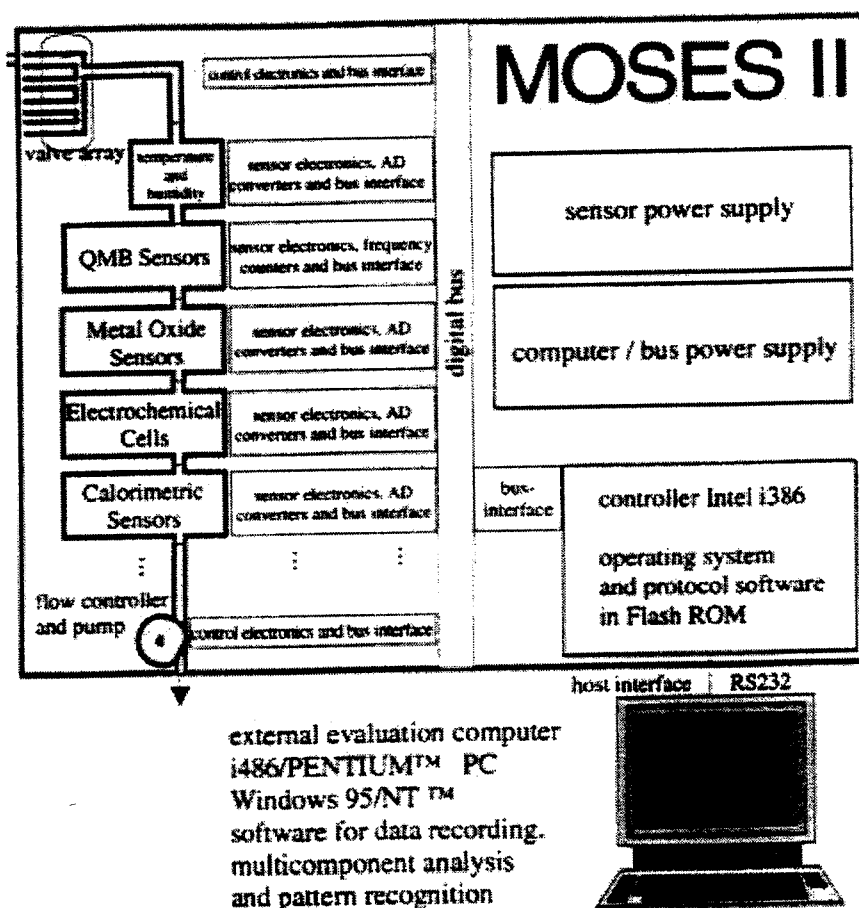


Fig.32 : Exemple de système multicapteurs modulaires, appelé MOSES [77]

Dans le domaine des nez électroniques, Göpel [8] trace d'ailleurs un bilan exhaustif de tous les types de capteurs, transducteurs et même de signatures différentes de gaz. Il recense pas moins de 10^{21} signatures possibles de l'interaction gaz – capteurs chimique. Il compte pour cela l'utilisation de différents matériaux (ex. polymères, oxydes métalliques,...) ou encore la modulation du nombre et du choix de paramètres (ex. mesures en dynamique ou en statique, variation de température, de conductances électriques, de lumière,...).

En ce qui concernent les **capteurs semiconducteurs**, le signal exploité est généralement la résistance ou conductance électrique en statique. La plupart utilisent des capteurs maintenus à des températures constantes. Parmi tous les articles présentés [44-78], un seul montre une exploitation en descente de température [66]: descente linéaire, de 400°C à 280°C en 45min pour pouvoir considérer une suite d'états stationnaires. D'autres exploitent le **signal en dynamique** [52,53,55,56,61,62,64]. L'information est alors la conductance au palier et le temps pour l'obtenir ou la valeur de la pente ou bien l'ensemble des données en fonction du temps, $G=f(\text{temps})$. Quelques systèmes utilisent d'ailleurs un système de pulses pour le fonctionnement de leurs capteurs [53,56]. D'autres encore présentent un traitement simultané des variations de résistance et de température, engendrées par l'interaction solide- gaz [44,71].

5.3. Les différents algorithmes

L'exploitation de ces signaux peut se faire selon différentes méthodes que nous avons décrites plus haut, à savoir **PLS** [47,50,67], **PCA** [47,50,54,62,67,69,76-77] et surtout les **réseaux de neurones** [8,53,54,56,58,59,62,67-69,78]. En fait, quand une comparaison est menée entre les

performances de différents algorithmes, ce sont toujours les ANNs qui produisent les meilleurs résultats [8,47,50,54,66-68,57].

L'avantage des ANNs réside essentiellement dans la modélisation de phénomènes non linéaires. Il s'agit très souvent d'une structure à trois couches, c'est à dire à une seule couche intermédiaire et deux couches d'entrées et de sorties. Certains auteurs montrent l'optimisation des différents paramètres comme la fonction de transfert, le taux d'apprentissage ou le momentum [40,55,65].

Wang et al [65] introduisent ainsi une **relation de connaissance comme fonction de transfert** (appelé "*Chemnets*"). La difficulté est la même que précédemment, à savoir de déterminer de bons modèles physico-chimiques, sinon les ANNs ne feront qu'amplifier l'erreur.

Kohl et al [55] adapte une fonction de transfert de type complexe à l'étude dynamique du signal. Il utilise comme d'autres auteurs, un **algorithme plus approprié aux signaux dynamiques: "feed forward"** ou propagation vers l'avant pour le calcul des poids et offset du réseau [51,55,56,69]. Une illustration de ce type d'algorithme est présentée à la figure 34. Le signal est mesuré au cours du temps et les neurones d'entrées sont alors constitués de la valeur de conductance à différents instants successifs (t , $t-\Delta t$, $t-i\Delta t$). La concentration du gaz est prédite à l'instant $t-\Delta t$ avec un modèle réalisé à l'instant t .

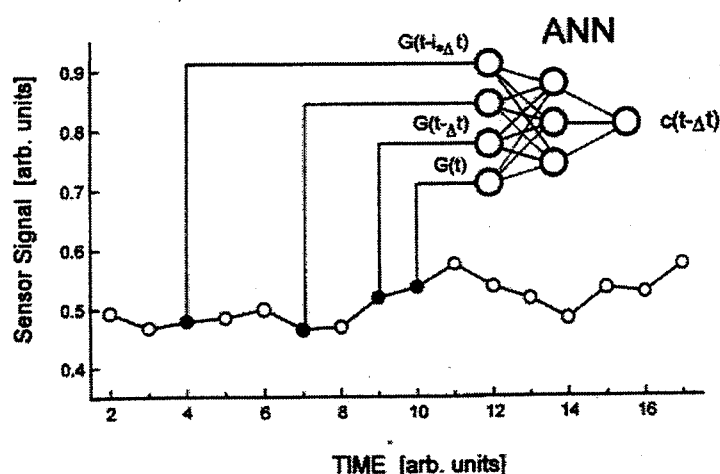


Fig.33: Principe d'utilisation d'un réseau de neurones de type "feedforward" pour évaluer des signaux variant dans le temps [55].

La **rétro propagation** reste toutefois le mode de calcul des réseaux de neurones le plus employé dans le cas statique.

D'autres auteurs modifient l'**architecture des ANNs** en effectuant des groupements de neurones ("*cluster*"), afin de mieux appréhender des comportements différents [47,51,60,66,67,74]. Au lieu d'avoir des liaisons synaptiques entre tous les neurones de deux couches successives, certains liens sont supprimés. Le mode de réalisation de ces regroupements est soit arbitraire [51], soit effectué selon un algorithme plus complexe que la rétro propagation, à savoir l'adaptation automatique de la structure ("*adaptive resonance theory*", ART). Le réseau est modifié à chaque itération, selon un critère prédéfini.

Notons qu'il est aussi possible d'appliquer ce principe de regroupement en utilisant d'autres méthodes que les réseaux de neurones. G. Horner et al [73] montrent des modèles à construction

partielle ("*partial model building*", PMB) qui utilisent des relations empiriques de type Clifford et Tuma [9] pour chaque gaz.

5.4. Les méthodes de pré- traitement

Associé aux réseaux de neurones comme à PLS et PCA, un pré- traitement est aussi tout à fait possible pour résoudre des problèmes notamment de non linéarité. La plupart des auteurs utilisent un pré- traitement simple sur les mesures de résistances électriques [51,60,67,75]. Il s'agit de construire le modèle à partir de valeurs de **sensibilité** plutôt qu'à partir de valeurs brutes de résistances (ou de conductances). L'originalité de chacun repose alors sur la définition de cette grandeur qui est souvent associée à un système multicapteurs. Les nouvelles X- variables sont par exemple les rapports des signaux de conductances sous gaz par les conductances sous air pour éliminer un facteur géométrique ou l'utilisation de la valeur logarithmique de la conductance pour linéariser la relation généralement de type puissance entre la conductance et la concentration [9].

Nous noterons aussi la présentation de deux autres techniques plus originales de pré- traitement. L'une utilise la **transformée de Fourier** (FFT) appliquée à des signaux dynamiques de conductances [54,56]. L'autre permet de réduire le nombre de variables grâce à un **premier réseau de neurones** [68]. Comme les méthodes d'analyses de facteurs, ce "pré- traitement" élimine les problèmes de la colinéarité des X- variables. Dans le cas particulier présenté sur la figure 35a, le réseau a cinq couches: les trois premières pour la compression de données, les deux autres pour la quantification.

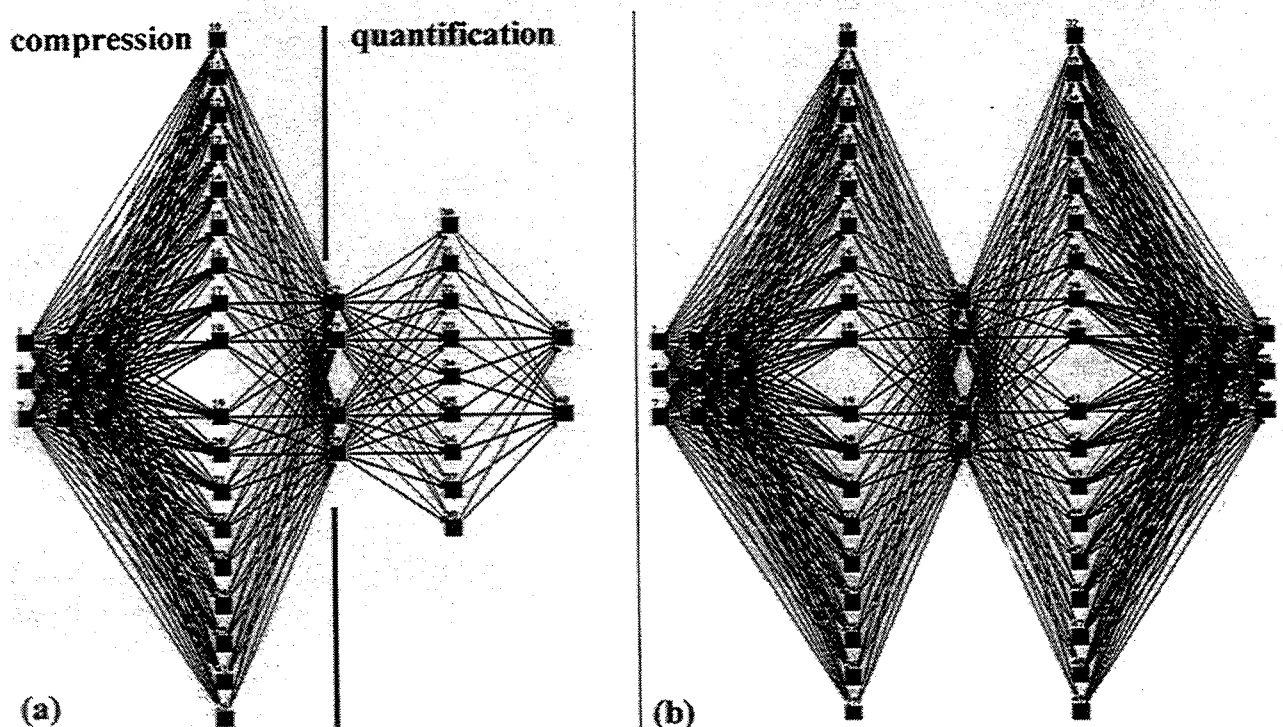


Fig.34: Utilisations originales de réseaux de neurones. (a) compression des données avant quantification. (b) validation des prédictions par application d'un ANNs sur lui-même ("checker") [68].

Gnani et al [68] proposent aussi un second réseau de neurones (fig.34b), fonctionnant en parallèle du premier (fig.34a) et qui permet de détecter des anomalies par l'analyse des résidus de X- variables. Si la différence entre les entrées et les sorties est plus grande lors de la phase de

prédiction que la différence obtenue pour les échantillons d'étalonnage, alors il est possible que la quantification du premier réseau (fig.34a) soit incorrecte. Ce type d'approche pourrait sans doute permettre une validation du type de celle effectuée par l'analyse des résidus avec PLS.

5.5. Les objectifs: classification ou prédiction

Les objectifs des articles présentés sont de deux types: la **classification** des gaz, des odeurs ou des saveurs ou leur détermination quantitative (**prédiction**).

La **classification** est parfois utilisée dans un but qualitatif (nez électronique par exemple) ou comme une méthode de tri avant une quantification mieux adaptée (par exemple, l'algorithme PMB [73]). Notons que dans ce type d'approche, on parle d'ailleurs plus volontiers de PCA ("*principal component analysis*") que de PCR. Des méthodes d'analyses de facteurs comme PCR ou PLS permettent d'effectuer un changement de base des X- variables. Dans la nouvelle base, les variables sont moins nombreuses et non colinéaires. Il est possible de faire apparaître des similitudes entre les constituants. Une illustration est présentée à la figure 36. Elle concerne la discrimination de différentes huiles d'olives par le dispositif "MOSES" [77]. En exprimant la grandeur X mesurable de chaque échantillon en fonction des deux premiers facteurs ("PC1, PC2"), il est possible de distinguer quatre catégories d'huiles: deux huiles extra vierge, une naturelle et une standard.

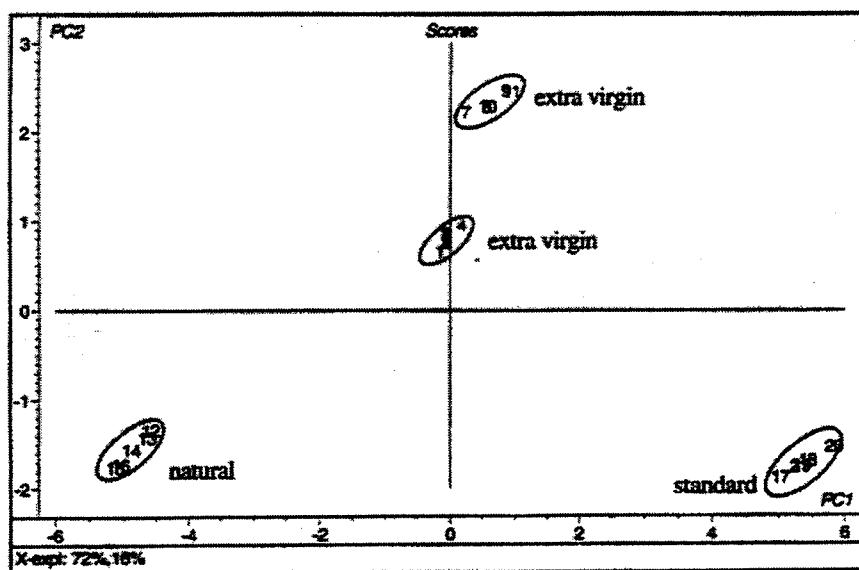


Fig.35: Discrimination de différents types d'huile d'olive par des méthodes d'analyses de facteurs. Dispositif "MOSES". [77]

Enfin, dans notre objectif d'utiliser les méthodes d'analyse multivariées à des fins de détermination quantitative de gaz (prédiction), nous avons rassemblé à titre indicatif, les résultats chiffrés sur le tableau 3. Ils ont été obtenus en utilisant essentiellement les réseaux de neurones et plusieurs capteurs. La comparaison avec nos propres résultats restera délicate car il n'y a pas de critère commun de performances, ni même d'étude des mêmes mélanges gazeux au niveau de la nature ou de la concentration des gaz.

Tableau 3: quelques résultats de prédiction issus de l'ensemble des articles [8,44-78]:

| Réf. | Méthode | Gaz | Résultats <i>exprimés selon le critère de l'article</i> |
|-------------|---|---|--|
| 49 | ANNs, 3 capteurs | Mélange de CO- CH ₄ | Erreur relative <5% |
| 62 | ANNs, 4 capteurs, (G au palier et temps de transition) | Mélange éthanol, Toluène, O-xylène | Erreur relative <5% |
| 65 | Chemnets* ou ANNs (* la fonction de transfert du ANN est une fonction empirique) | Mélange benzène, toluène | Au mieux, RMSEP%*=11% pour le benzène et 14% pour le toluène *valeur relative à la moyenne des concentrations d'étalonnage |
| 68 | ANNs à deux niveaux, 9 capteurs (compression des données puis quantification) | Mélanges H ₂ S, NO ₂ gamme 0-10 ppm | Cprédite = Créelle±0.3ppm |
| 69 | ANNs, 5 capteurs | Mélanges H ₂ (0-200ppm), éthanol (0-400ppm) | RMSE= 6ppm pour H ₂ et 15ppm pour l'éthanol |
| 73 | PMB, 12 capteurs | Mélanges ou gaz simple de CH ₄ , CO, C ₄ H ₁₀ | Moyenne des erreurs <u>Un seul gaz :</u> <ul style="list-style-type: none"> • 59ppm CH₄ (70-2300ppm), • 77ppm C₄H₁₀ (50-2200), • 346ppm CO (50-2200) <u>Deux gaz:</u> <ul style="list-style-type: none"> • 418ppm CH₄(200-2300ppm) – 155ppm C₄H₁₀ (400-2200) • 139ppm CH₄(200-2300) – 178ppm CO(100-2200) |

6. CONCLUSIONS

Dans le domaine de la détection de gaz par microcapteurs de type semiconducteur, le dioxyde d'étain apparaît être l'un des plus performants grâce à sa grande sensibilité au gaz.

Nous avons choisis deux technologies pour la réalisation de capteur à base de SnO_2 : micro-barreaux de poudres frittées de SnO_2 et SnO_2 en couches minces obtenues par évaporation réactive. L'objectif est d'obtenir des signatures, c'est à dire les conductances électriques fonction de la température du capteur, qui soient stables dans le temps, reproductibles d'un capteur à l'autre et distinctes selon les gaz (Ethanol, monoxyde de carbone et méthane).

Les méthodes d'analyse multivariables seront utilisées pour exploiter la faible sélectivité du SnO_2 sous réserve que les conditions précédentes de stabilité et de reproductibilité soient respectées. Elles devront permettre de détecter et de quantifier les concentrations de mélanges de gaz binaires ou ternaires.

Nous avons présenté les principes de la méthode "Partial Least Square" (PLS) et les différents développements des réseaux de neurones, qui sont généralement préférés à PLS. L'utilisation d'une fonction de transfert non linéaire leur confère en effet la capacité de modéliser sans a priori toute fonction non linéaire.

Nous utiliserons essentiellement la méthode "Partial Least Square" (PLS) qui a l'avantage d'être simple et de permettre facilement la détection d'anomalie par l'analyse des résidus de conductances. C'est une méthode d'analyse de facteurs qui élimine les problèmes dits des impuretés et de la colinéarité des X- variables (conductances). Nous avons montré qu'elle permet aussi de modéliser des relations non linéaires sous certaines conditions.

Enfin notre étude bibliographique a aussi montré notre originalité dans l'utilisation d'un seul capteur et de ses signaux de conductance mesurés en descente de température. Dans la littérature, les signaux utilisés proviennent généralement plutôt de système multicapteurs, composés de différents types de SnO_2 fonctionnant en isotherme ou composés d'un ensemble de capteur de type différents.

CHAPITRE 2

BANCS DE MESURES ET LEURS IMPACTS SUR LES SIGNATURES DE GAZ $G=f(T)$.

L'objectif de ce chapitre est de définir les méthodes expérimentales qui seront utilisées pour tester les capteurs. Nous mesurons sous une atmosphère gazeuse contrôlée, la conductance d'un ou plusieurs capteurs dont les températures de chauffage sont contrôlées.

Un banc automatique de mesure a été spécialement développé pour suivre les réponses $G=f(T)$ de quatre capteurs sous atmosphère contrôlée [37]. Sa maîtrise a été nécessaire pour évaluer correctement les influences propres au développement des capteurs et construire des modèles répétables en utilisant les méthodes d'analyse multivariées.

Il a fallu développer un second banc de mesures pour étudier en parallèle les évolutions au cours du temps sans monopoliser le banc principal. Ce nouveau banc a aussi permis de faire vieillir des capteurs en les laissant fonctionner plusieurs jours.

Enfin, un troisième banc d'acquisition a aussi été utilisé pour mesurer la résistance électrique des matériaux par pointes, afin de connaître le comportement propre à l'élément sensible sans son substrat chauffant.

Après une présentation du banc de vieillissement et du banc de mesures par pointes, nous détaillerons le banc principal de mesures et la procédure d'obtention du signal de conductance en fonction de la température $G=f(T)$. Nous présenterons enfin les principales influences liées à l'instrumentation et à l'environnement du banc automatique de test sur les signatures $G=f(T)$.

1. BANC DE VIEILLISSEMENT

L'utilisation de ce banc sera réservée à l'étude des phénomènes de longue durée ou au vieillissement des capteurs, parfois nécessaire pour stabiliser leur signal.

Il est composé de deux **cellules de mesures** mises en parallèle (a), de deux **alimentations** (b) et d'un **ordinateur** (c) (fig.1). Un **saturateur** (d) peut être placé en amont des cellules pour humidifier le gaz. Le débit est réglé par un premier **rotamètre** (débitmètre à flotteur, e). Un second (f) placé en aval des cellules visualise les fuites éventuelles au niveau des cellules de mesures. Ce banc ne permet la circulation que d'un seul gaz. Pour nos études, nous avons utilisé de l'air synthétique (air K).

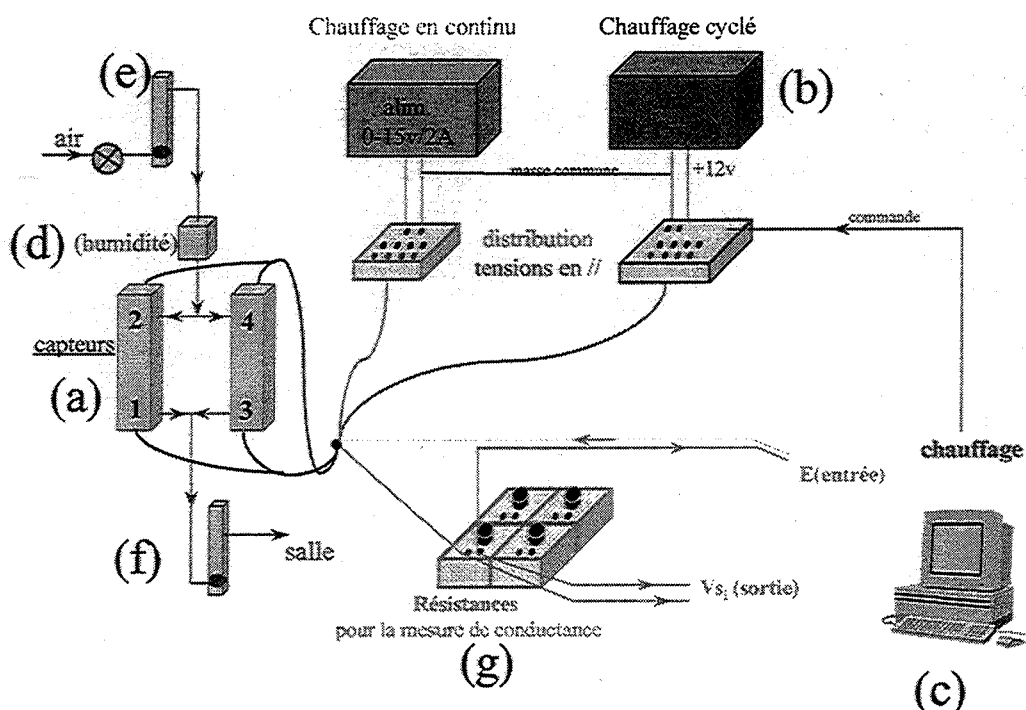


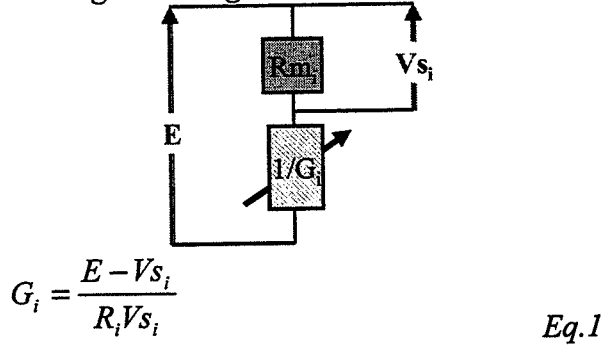
Fig.1 : Schéma du banc de vieillissement

Un système de résistances électriques (R_{m_i}) couplées à des potentiomètres (g) permet de suivre les mesures électriques de conductance " G_i " de quatre capteurs à la fois ($i=1$ à 4) grâce à un **montage diviseur de tension** (fig.2).

Les tensions d'entrée " E " et de sorties " V_{s_i} " sont mesurées toutes les deux afin de tenir compte aussi des écarts de la tension E d'alimentation. La conductance est calculée selon l'équation 1. La résistance de mesure R_{m_i} doit être de l'ordre de grandeur de la résistance à évaluer. En effet, si elle est trop grande, il passe un faible courant à travers le SnO_2 . Il y a donc peu de perturbations électriques mais le gain de variation de tension est trop faible. Si elle est trop faible, il apparaît des courants parasites et le signal de conductance devient bruyeux. Dans notre cas, nous choisirons des résistances entre 10^3 et $10^4 \Omega$.

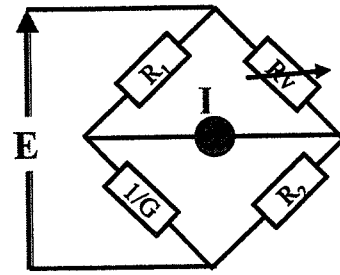
Pour la mesure précise de résistances électriques, on peut aussi utiliser un **pont de Wheatstone** (fig.3): deux résistances fixes R_1 , R_2 , une variable R_v et celle à mesurer $1/G$. La résistance variable est ajustée afin d'obtenir un courant nul au milieu du dispositif. Mais cette technique n'est peu adaptée ici car les variations de résistances électriques du SnO_2 sont trop importantes.

Fig.2: Montage diviseur de tensions.



avec G_i s'exprimant en Siemens si les tensions V_i et E s'expriment en Volts et les résistances fixes de mesure R_{m_i} en Ohms.

Fig.3: Pont de Wheatstone.



Le **chauffage** est soit continu, soit cyclé. Dans le premier cas, une tension adéquate est appliquée à toutes les résistances de chauffage des capteurs concernés afin d'atteindre la température de fonctionnement souhaitée. Dans le second, la tension est commandée par l'ordinateur.

L'**ordinateur** pilote le cycle des tensions de chauffage, l'acquisition des conductances et la sauvegarde des données en fonction du temps. La programmation a été faite entièrement sous Labview® [79], un langage de programmation graphique pour l'instrumentation. Il sera d'ailleurs utilisés pour l'ensemble des bancs présentés dans ce mémoire.

2. BANC DE MESURES PAR POINTES

Ce banc sera réservé à l'étude de l'élément sensible en s'affranchissant des difficultés de mise au point du substrat chauffant.

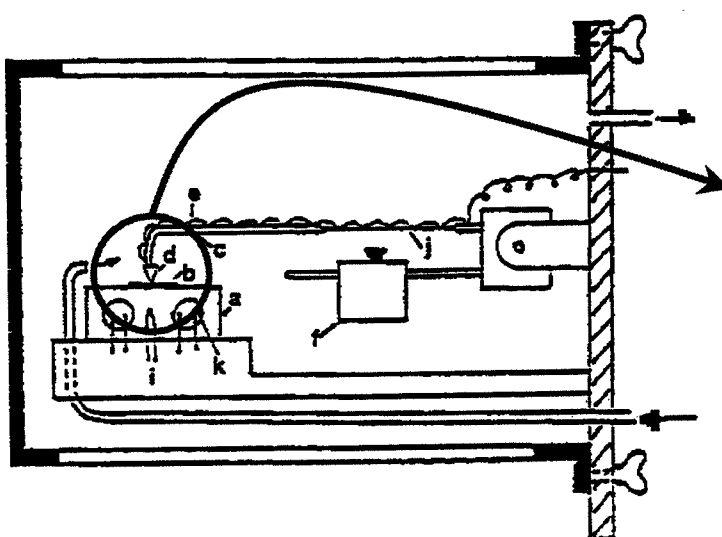


Fig.4: Schéma de la cellule de mesure [11]

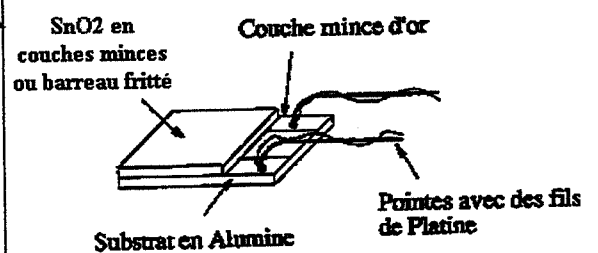


Fig.5: Prise de contact par pointes.

La **mesure de la conductance électrique** est basée sur le même principe électrique que précédemment (eq.1). La différence réside dans le chauffage et la prise de contact électrique. Un support chauffant en laiton (fig.4,a) assure le chauffage global de tous les substrats (b) (quatre au maximum en même temps). Nous mesurerons la conductance en deux points. Un système de tiges

pivotantes (c) associées à des sabots en Or (d) et à des fils de Platine micro- soudés (e), permet la prise de contact électrique par pointes (fig.5). Les pointes sont maintenues par pression grâce à des contrepoids (f).

Un **circuit de gaz** permet de générer plusieurs gaz (fig.6). La circulation d'air se fait automatiquement après chaque passage sous gaz (a). ceci permet au capteur de désorber le gaz et de retrouver la ligne de base sous air. L'éthanol (30ppm environ) est généré par un système à perméation (b). Le monoxyde de carbone (300ppm) et le méthane (1000ppm) proviennent de bouteilles calibrées (c). Les débits sont contrôlés manuellement par des rotamètres (débitmètres à flotteur). Celui placé en aval du circuit permet de vérifier l'étanchéité de l'unique cellule de mesure (d).

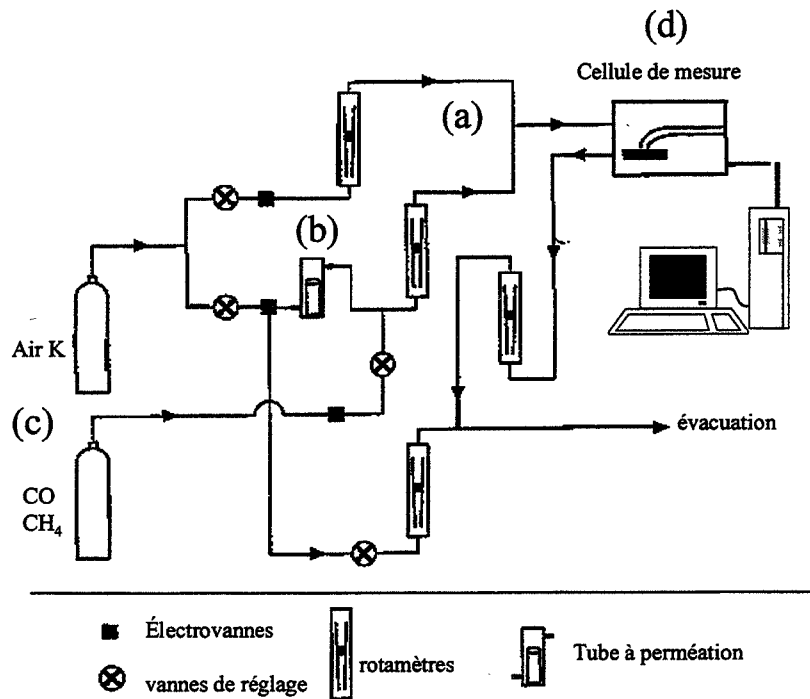


Fig.6: Schéma du banc de mesures par pointes.

Une **humidification des gaz** est possible de la même façon que précédemment en plaçant un saturateur en amont du circuit. Le gaz circule au dessus d'un bain d'eau dont la température est fixée par celle du réfrigérant qui circule dans le double corps de l'enceinte en verre. En fixant la température, nous fixons le degré d'hygrométrie de la phase gazeuse (eq.2).

$$HR\% = \frac{P_{abs}(T_{gaz})}{P_s(T_{gaz})} \times 100 \quad Eq.2$$

avec

$HR\%$ l'humidité relative,

$P_s(T_{gaz})$ la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du gaz

$P_{abs}(T_{gaz})$ la pression absolue de vapeur d'eau à la température du gaz et que nous supposons égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du réfrigérant.

Une précaution supplémentaire a été prise en séparant l'humidification de l'éthanol de celle des autres gaz. L'éthanol a en effet un degré de solubilité massique important ($\chi(C_2H_6O)=35.3\%$ à $24^\circ C$ [80]) et se dissout dans l'eau. Pour des concentrations élevées, l'eau du saturateur deviendrait une source non contrôlée de vapeur d'éthanol. Ce n'est pas le cas du monoxyde de

carbone et du méthane, qui ont une solubilité massique χ dans l'eau très faible dans nos conditions d'utilisation: à 18°C et sous une atmosphère, $\chi(\text{CO})=0.00276\%$ et $\chi(\text{CH}_4)=0.00227\%$ [80].

Si ce banc permet de tester les matériaux sensibles sans nécessiter un chauffage intégré version capteurs, son utilisation pose toutefois d'autres difficultés, notamment celles engendrées par le grand volume de la cellule et la présence importante d'éléments catalyseurs (Platine et Or). Le gaz au dessus de l'élément sensible est alors sans doute différent de celui en entrée de cellule et sa concentration peu répétable. En outre, le dispositif de gestion des gaz ne peut gérer des mélanges gazeux ternaires et des concentrations différentes de façon automatique. Ces remarques et le choix de travailler directement avec des capteurs nous ont conduits à concevoir et développer un nouveau banc de mesures.

3. BANC D'ACQUISITION AUTOMATIQUE

Ce banc est entièrement automatisé (fig.7). Un ordinateur (*Pentium® II*) gère avec précisions des mélanges ternaires et pilote de façon indépendante les cycles de températures de quatre capteurs et l'acquisition de leurs signaux. Deux cartes électroniques supplémentaires sont nécessaires pour fournir toutes les entrées et sorties, logiques et numériques du système. Trois circuits imprimés que nous avons réalisés et un multimètre de précision (*Keithley®*) complètent le dispositif.

L'ordinateur sauvegarde aussi les données de conductances, températures, concentrations, humidité relative et température du gaz sous forme d'un fichier ASCII (format informatique simple).

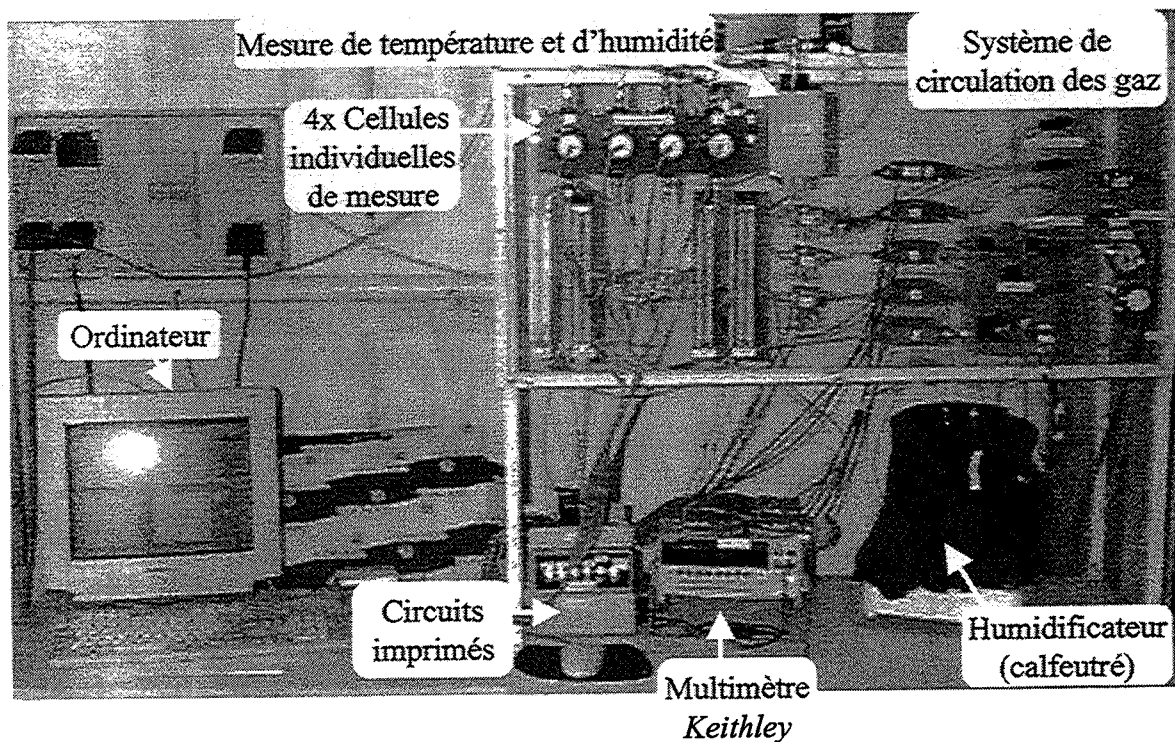


Fig. 7: Photographie du banc automatique.

3.1. Définition des systèmes d'exploitation

3.1.1. Gestion contrôlée des concentrations de gaz.

La répétabilité des mélanges et des concentrations est indispensable pour un étalonnage efficace en vue de l'utilisation des méthodes d'analyse multivariées. Aussi avons nous apporté un soin particulier à cette partie tout en essayant de garder un dispositif pas trop complexe (fig.8).

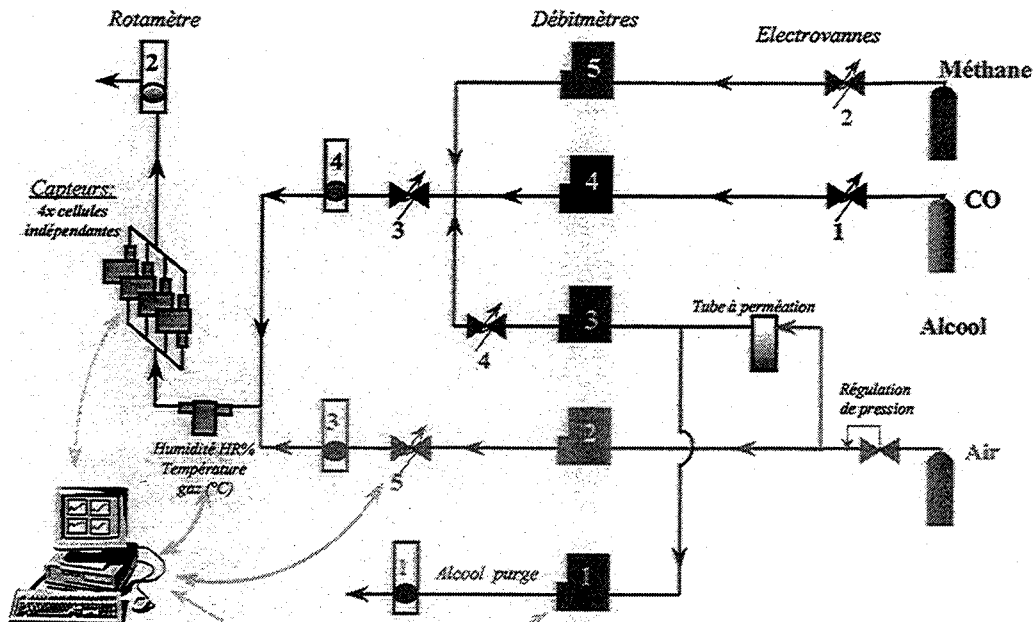


Fig.8: système de circulation des gaz

3.1.1.1 Alimentation en Air, monoxyde de carbone et méthane

Comme pour le banc de mesure par pointes, l'air, le monoxyde de carbone et le méthane proviennent de bouteilles distribuées par la société *Air Liquide*. Celles-ci alimentent d'ailleurs l'ensemble du laboratoire. Leurs concentrations sont connues de façon précise:

- **Air**: bouteille d'azote à 20% d'oxygène à $\pm 1\%$ molaire, impuretés de type hydrocarbure de concentration volumique inférieure à 2ppm.
- **Monoxyde de carbone (CO)**: concentration volumique de $300\text{ppm} \pm 2\text{ppm}$ dilué dans l'air synthétique.
- **Méthane (CH₄)**: $1000\text{ppm} \pm 20\text{ppm}$ dilué dans l'air synthétique.

3.1.1.2 Système à perméation d'éthanol

La perméation des polluants gazeux à travers un polymère est une technique largement répandue dans le domaine de la pollution atmosphérique [81,82]. Elle permet d'obtenir des concentrations de l'ordre de grandeur de celles qui existent généralement dans l'air ambiant. Celles-ci peuvent être calculées à partir de grandeurs fondamentales: masse, longueur et temps.

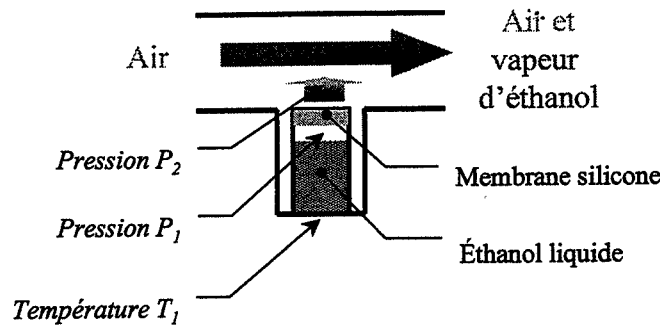


Fig.9: système à perméation

L'éthanol liquide est contenu dans un flacon fermé par une membrane en silicone, d'épaisseur e et de surface A (fig.9). Dans le flacon, il est à la pression de vapeur saturante P_1 pour une température T_1 et à une pression nulle P_2 à l'extérieure grâce à la circulation d'air. De par la solubilité du gaz dans le polymère et le gradient de pression, il s'établit une diffusion. Elle s'exprime sous la forme d'un **taux de perméation**, noté q (eq.3):

$$q = P_o A \frac{P_1 - P_2}{e} \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \quad (\text{mol s}^{-1}) \quad \text{Eq.3}$$

avec P_o la perméabilité de la membrane vis à vis de l'éthanol
 E l'énergie d'activation de diffusion
 R la constante des gaz

Le taux de perméation q peut donc être déterminé en fixant la température T_1 du système. Grâce à une enceinte plexiglas® et un mini système électronique de chauffage, nous l'avons fixée à 40°C, température supérieure à celle du laboratoire pendant toute l'année.

La concentration exprimée en ppm, est donnée par la formule suivante (eq.4). La concentration est calculée dans les conditions de température et de pression qui existent au niveau du débitmètre massique qui contrôle la concentration d'éthanol (fig.8, débitmètre n°3).

$$C(\text{ppm}) = \frac{q \times V_m \times 10^6}{M \times Q} \quad \text{Eq.4}$$

avec M la masse molaire d'éthanol (g/mol)
 V_m le volume molaire (l)
 Q le débit du flux d'air (l_n/min)

Après de nombreux tests, il s'est avéré nécessaire de réguler aussi la pression d'entrée d'air (fig.8). L'alimentation en gaz étant commune à tout le laboratoire, des fluctuations de pression existaient modifiant vraisemblablement la perméabilité de la membrane. Nous avons alors estimé sur une semaine, la concentration volumique à 80ppm pour l'utiliser systématiquement dans les modélisations.

En mesurant régulièrement sur plusieurs semaines la masse perdue d'éthanol sous un débit constant, nous avons pu vérifier que ce système générait effectivement une concentration constante à quelques ppm près (fig.10) mais plutôt de l'ordre de 66ppm.

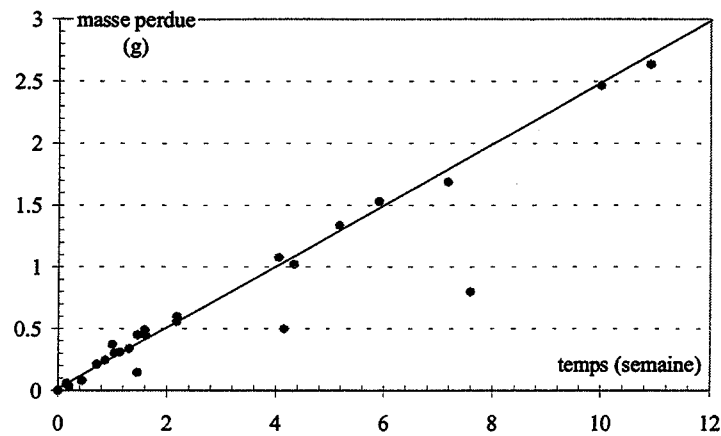


Fig.10: Evaluation du taux de perméation.

Cette erreur de mesure est sans conséquence car il s'agit d'une erreur systématique [83-85]. Aussi nous conserverons cette valeur de **80ppm pour la concentration maximale en éthanol** afin de pouvoir comparer l'ensemble des résultats de modélisation.

3.1.1.3 Système d'humidification

Comme pour le banc de mesure par pointes, une humidification est possible en plaçant une enceinte thermostatée en amont des cellules de mesures (fig.11). Un système de vannes manuelles de direction (a, b, c, d) permet facilement le basculement de gaz sec en gaz humide. Une circulation de fluide thermostaté par un appareillage "Lauda®" fixe la température des bains d'eau et donc le taux d'humidité des gaz, le débit gazeux étant constant.

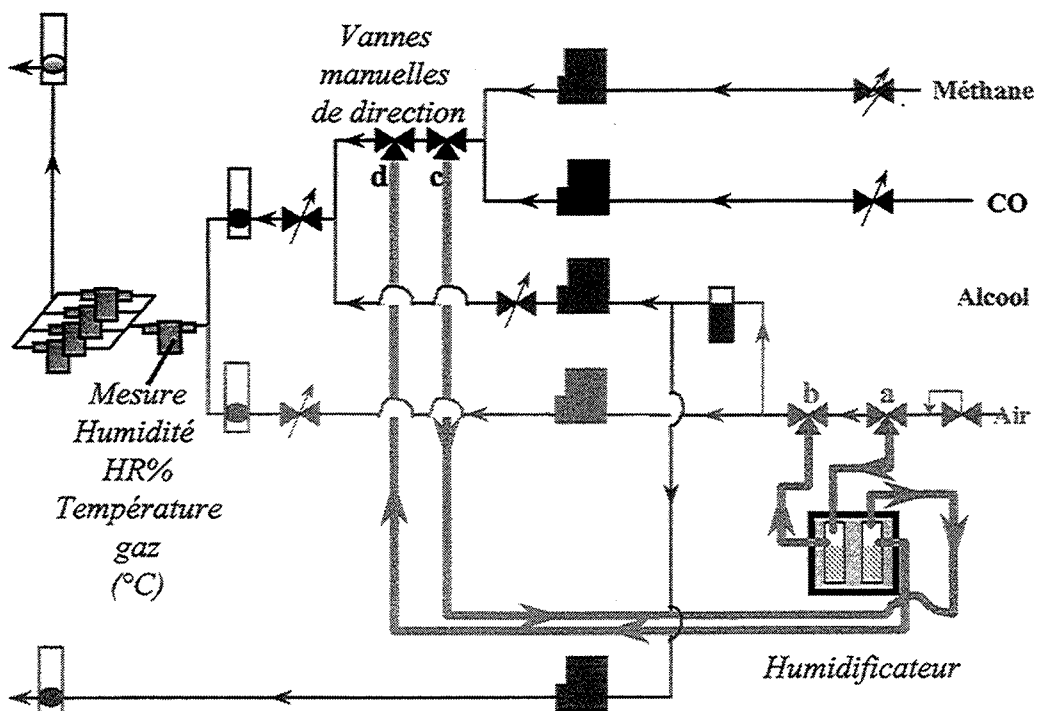


Fig.11: Système d'humidification séparée.

Idéalement, le système devrait être placé en aval des débitmètres pour maintenir une pression de gaz constante au dessus du saturateur (eq.2). C'est le cas pour le CO et le méthane. La pression est égale à celle des cellules de mesures, c'est à dire la pression atmosphérique. La dissolution

partielle de l'éthanol dans l'eau oblige par contre à procéder à l'humidification de ce gaz en amont du système à perméation (fig.11) et donc de façon indépendante des autres gaz (CO, méthane). Un régulateur de pression permet aussi de maintenir une pression constante de l'air au dessus de l'eau du saturateur, légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Ce dispositif permet pour tous les gaz, que le **contrôle de l'humidification s'effectue ainsi uniquement par le contrôle de la température du bain.**

3.1.2. Système de gestion d'acquisition des températures et conductances.

Les signatures des gaz que nous allons utiliser pour la modélisation, font intervenir deux paramètres à maîtriser: la conductance électrique et la température de l'élément sensible. Une répétabilité de ces deux paramètres est indispensable. Le chauffage et la mesure de résistance doivent être les mêmes pour chaque expérience successive et pour chaque voie (4 capteurs). Chaque voie est entièrement indépendante pour le chauffage (tension, cycle,...) et pour la mesure de conductance (tensions et résistances de mesures).

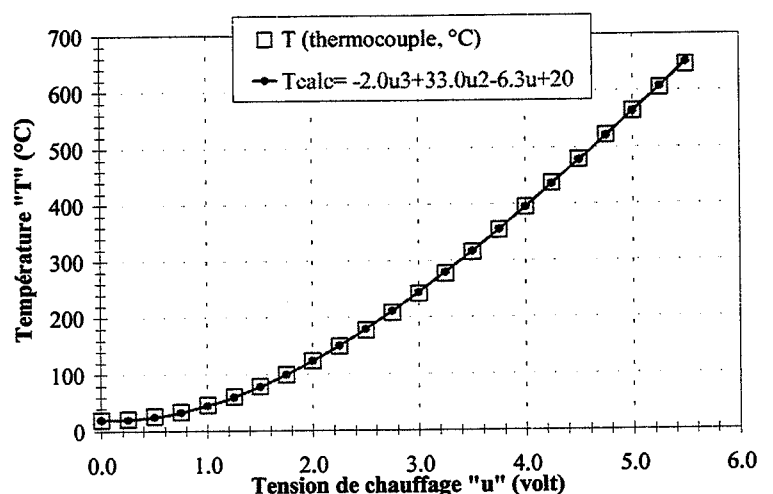
Les **conductances électriques** des capteurs sont mesurées par un multimètre de précision (10 digits) selon un montage diviseur de tension (fig.2).

Au niveau de la température des capteurs, plusieurs systèmes ont été testé. La mesure de température par l'intermédiaire d'un thermocouple Chromel- Alumel (mesure de tension) ou d'une résistance de Platine, ne sont pas assez performantes. La première technique impose une étape supplémentaire dans la fabrication du capteur qui n'est pas compatible avec la réalisation de couches minces de SnO_2 . La seconde technique est encore en cours de développement avec des prototypes réalisés par la société qui fournit les substrats chauffants.

Nous avons finalement effectué des étalonnages pour connaître **la température du capteur en fonction de la tension de chauffage appliquée** (fig.12). Pour chaque type de substrats (chapitre 3), nous avons créé un substrat de référence. Un thermocouple est collé à l'endroit où l'élément sensible doit être positionné. L'étalonnage est réalisé pour chaque voie dans les conditions d'utilisation, à savoir un débit total de 6 normaux litres par heures (conditions normales: 0°C , 101,5kPa, noté l_n/h) d'air synthétique. Les concentrations des gaz étant faibles, les coefficients thermiques des mélanges sont les mêmes, ce qui permet de ne pas tenir compte des différents mélanges gazeux dans l'étalonnage. Ce procédé tient ainsi compte de la dissipation de la chaleur par un flux d'air constant et des pertes de tension sur les liaisons électriques entre la commande et la cellule de test qui peuvent être différentes selon les voies.

Fig.12:

Exemple d'étalonnage pour des substrats "bouteille", résistance de chauffage en oxyde de Ruthénium (voie n°1 uniquement)
 □ Température ($^\circ\text{C}$) mesurée par thermocouple de type K en fonction de la tension (V) de chauffage appliquée.
 Ø Courbe d'étalonnage



L'avantage de cette solution est la diminution des problèmes liés à d'éventuels défauts de reproductibilité des capteurs. Ainsi quelque soit le capteur d'un même type, sa loi de température sera la même et par conséquent, les caractéristiques des courbes aussi. Ainsi par exemple, le pic sous éthanol sera toujours à la même température pour une concentration donnée. **L'inconvénient** est relié au fait de ne pas mesurer la température. Une même tension appliquée à des résistances chauffantes de différentes valeurs peut générer des surchauffes et détruire le capteur. La mesure systématique de la résistance à froid de chaque substrat permet de palier à ce problème en ajustant le calcul de la température (éq.5).

$$T_{\text{capteur}}(\text{tension}) = \frac{R_{\text{substrat de réf.}}(T_o)}{R_{\text{capteur}}(T_o)} \times T_{\text{réf}}(\text{tension}) \quad \text{Eq.5}$$

avec

T_o la température ambiante

$T_{\text{réf}}$ la fonction d'étalonnage calculée en fonction de la tension avec le substrat de référence

T_{capteur} la fonction d'étalonnage du capteur.

En effet, comme une résistance en Platine suit une loi linéaire avec la température (approximation valable dans notre domaine de température), un simple rapport de proportionnalité permet de retrouver la droite de référence, c'est à dire celle établie pour le substrat de référence (fig.13).

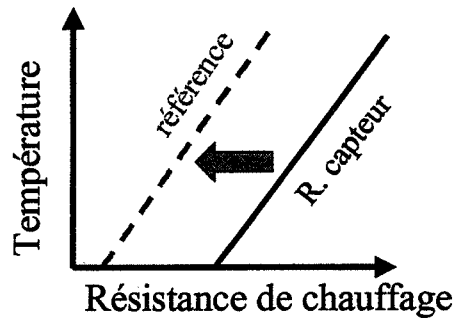


Fig.13: Correction de la valeur de résistance à froid.

Une étude comparative des signatures $G=f(T)$ obtenues avec deux capteurs, dont un seul possède un thermocouple permettant de mesurer la température, valide cette méthode.

3.2. Validation du banc

3.2.1. Evaluation des erreurs sur les mesures de conductance

Le but est de définir la gamme de mesure où le niveau de bruit du banc est suffisamment faible.

Pour chacune des quatre voies, nous avons fixé des résistances de mesure (R_{m_i}) de valeur connue et du même ordre de grandeur que celui de nos capteurs ($10^4 \Omega$). Nous avons placé des résistances de valeurs précises et connues à la place des capteurs. Nous avons alors comparé les valeurs de neuf résistances- étalon, mesurées directement par un multimètre *Keithley*® et par le banc (fig.14).

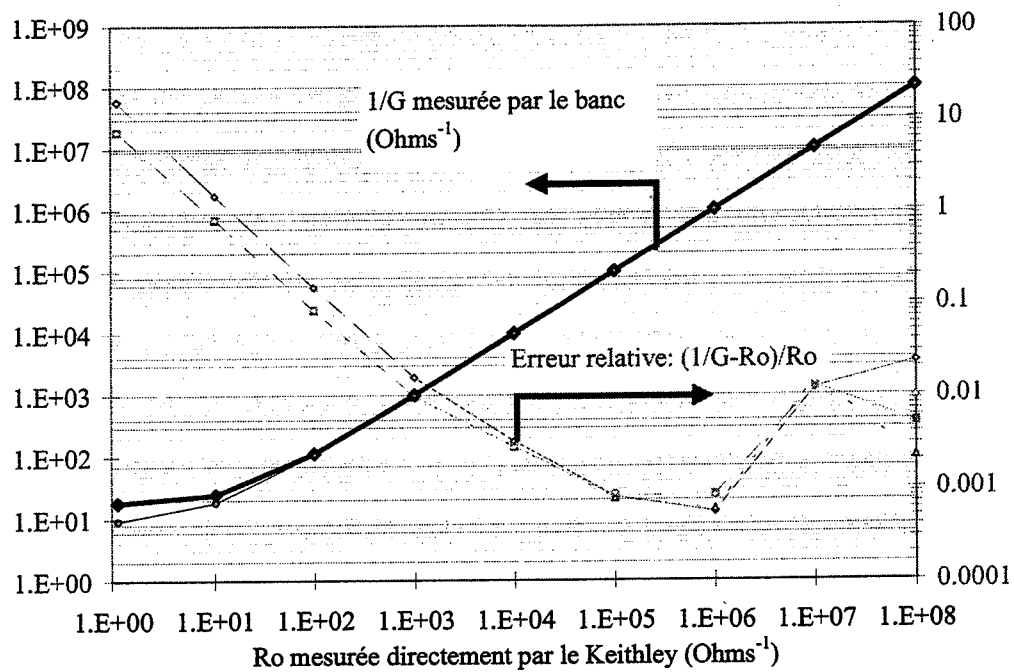


Fig.14: Evaluation des erreurs de mesures des conductances des capteurs (quatre voies du banc de tests).

Globalement, l'erreur systématique relative est inférieure à 1% sur la gamme de 10^3 à $10^7 \Omega$, ce qui correspond à la gamme des résistances de nos capteurs, SnO_2 en couches minces ou en micro- barreaux fritté. Il s'agit d'une erreur systématique sans conséquence.

3.2.2. Evaluation des erreurs sur les concentrations

Nous avons effectué une première évaluation des erreurs par un calcul des incertitudes. Le constructeur certifie la mesure des débitmètres à 0.8% près dans leurs conditions d'étalonnage. La génération de l'éthanol (0-80ppm) nécessite l'utilisation de trois débitmètres (fig.8). Comme il s'agit d'erreurs aléatoires indépendantes, l'incertitude totale est égale à la racine carrée de la somme des carrés des incertitudes de chaque débitmètre et engendre donc une incertitude de 1.4%, c'est à dire de 1ppm. Quant au monoxyde de carbone (0-300ppm) et au méthane (0-1000ppm), qui ne font intervenir que deux débitmètres massiques, elle est de 1.1%, à savoir respectivement de 3ppm et 11 ppm.

Nous avons aussi comparé les concentrations de monoxyde de carbone et de méthane, calculées à partir des valeurs de débits mesurés par les débitmètres avec celles mesurées par un analyseur infrarouge (Hartmann et Braun, Uras 10E) dans une des quatre cellules de mesures. Nous avons effectué différentes injections de chaque gaz pur sur l'ensemble de la gamme de concentration (fig.15).

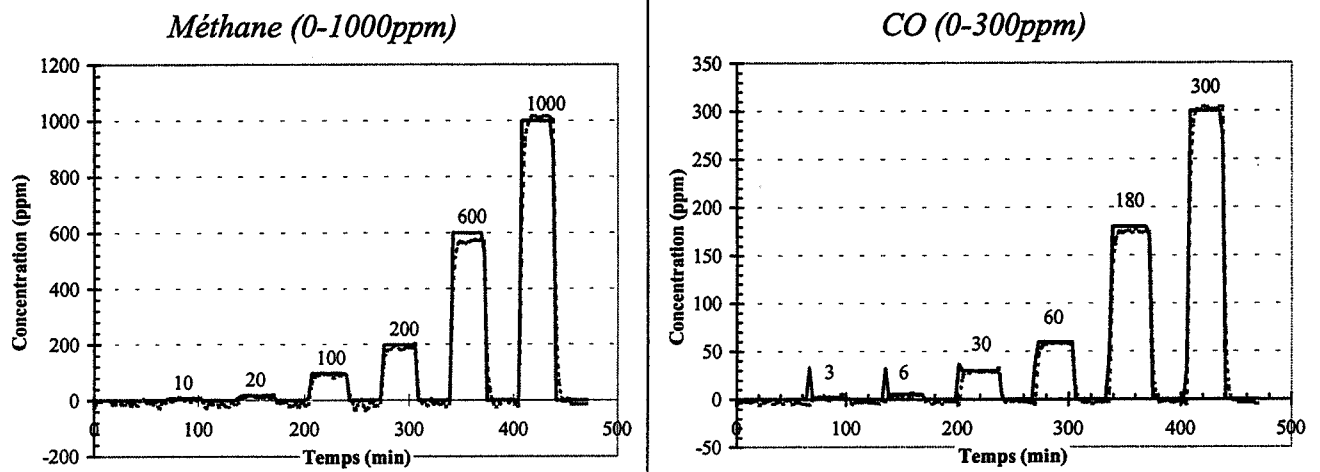


Fig.15: Comparaison des concentrations (ppm) évaluées par le banc (-) et celles mesurées par un spectromètre IR (...).

Compte tenu de l'erreur de l'analyseur, qui est évaluée par le constructeur à 1% de la gamme de mesure utilisé (2000 ppm pour le méthane, 500ppm pour le CO), nous obtenons une bonne corrélation entre les mesures de concentration par les débitmètres et celles par l'analyseur.

Les mesures de conductances électriques et de concentrations de gaz effectuées par le banc de tests sont donc valides.

3.3. Procédure d'acquisition du signal

Dans le cas des gaz que nous étudions, les phénomènes d'adsorption- désorption ont lieu principalement entre 500°C et 200°C. Nous effectuerons donc des cycles thermiques de 500°C à la température ambiante pour suivre la conductance des capteurs et obtenir le maximum d'information pour une modélisation.

Un suivi en montée de température est trop dépendant de l'atmosphère gazeuse initiale car il prend en compte l'ensemble des molécules adsorbées à température ambiante avant l'expérience. Une caractérisation en descente de température après un palier à 500°C, permet de désorber toutes ces espèces inconnues et non maîtrisées. Ce sera donc notre démarche.

Le cycle thermique sera contrôlé par la gestion des tensions, appliquées aux résistances de chauffage des capteurs (fig.16). La descente en tension sera linéaire et calculée à partir des temps de descente et de palier. Si la variation de température qui en découle n'est pas linéaire (fig.12), le cycle thermique n'en restera pas moins répétable pour un même type de capteur.

Après chaque cycle de gaz, nous effectuerons un cycle sous air synthétique dans les mêmes conditions de cycle thermique. Ceci nous permettra d'obtenir une courbe de référence pour connaître la sensibilité du capteur à chaque gaz, c'est à dire le niveau de conductance sous gaz par rapport à celui sous air. Ce passage sous air permettra aussi de revenir toujours à un niveau de base de la conductance avant le prochain mélange. Les mélanges de gaz seront ainsi préalablement définis sans que l'ordre de passage soit important. Tous les domaines de concentrations pourront être alors automatiquement balayés dans les mêmes conditions.

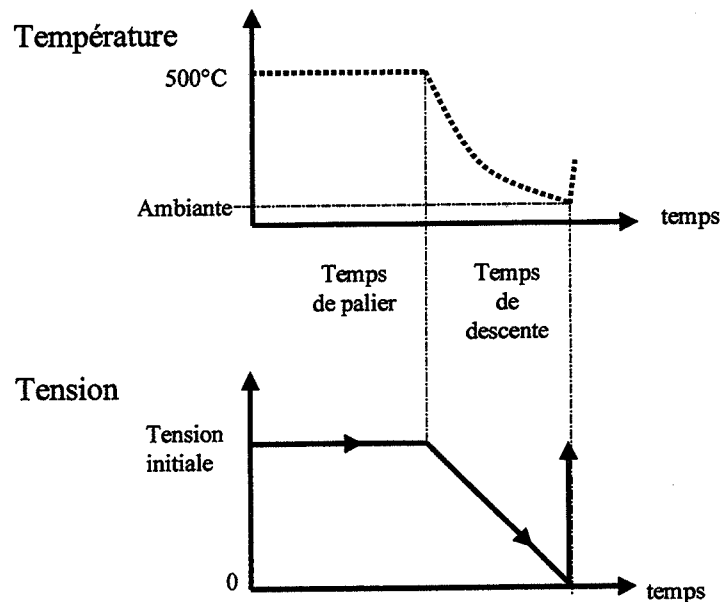


Fig.16: Définition d'un cycle thermique.

Chaque courbe $G=f(T)$, conductance en fonction de la température du capteur, sera ensuite discrétisée en une cinquantaine de points (tous les 10°C) et sauvegardée dans un format adapté au traitement des données par les méthodes d'analyse multivariables.

L'automatisation permettra d'effectuer un grand nombre d'expériences avec une grande répétabilité. La gestion simultanée de quatre capteurs sera un moyen de distinguer les effets directement liés à la qualité des capteurs ou aux effets parasites du banc.

4. EFFETS PARASITES SUR LE SIGNAL $G=F(T)$

Comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent, le dioxyde d'étain est un matériau sensible à de nombreux facteurs. Outre les influences que peut avoir le mode d'élaboration des capteurs sur les courbes $G=f(T)$ et que nous présenterons au chapitre 3, nous avons aussi pu relever des perturbations des signaux dues à des phénomènes extérieurs au système lui-même.

4.1. Influence de l'humidité

Bien que souhaitant travailler sous atmosphère sèche afin de ne pas cumuler les effets d'un quatrième gaz, il s'est avéré nécessaire d'étudier l'influence de l'humidité. Des études sur des variations périodiques des signaux de conductance et des effets d'accumulations nous montrent les effets de la présence d'humidité sous atmosphère supposée sèche, c'est à dire lorsque nous utilisons uniquement des gaz sec pour l'alimentation gazeuse des bancs de tests.

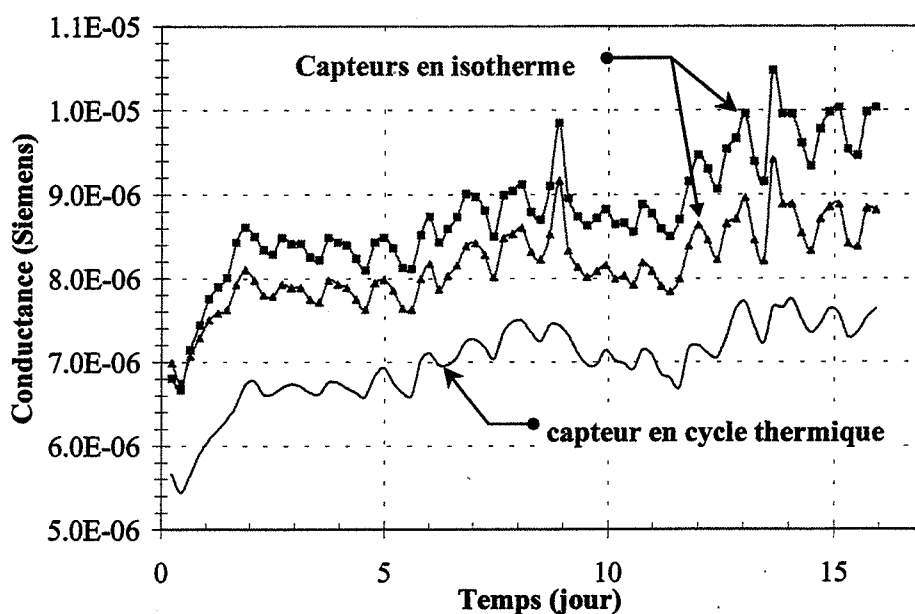
4.1.1. Effet journalier

Au cours du fonctionnement de différents types de capteurs sur le banc de vieillissement, nous avons observé une variation cyclique de période égale à un jour, des signaux de conductances sous air (fig.17). Deux capteurs sont ainsi maintenues à une température constante de chauffage, un troisième est cyclé (5 min à la tension de chauffage nulle, 30 min à la tension des autres capteurs en isotherme). Les mêmes variations sont observées sur tous les capteurs, ce qui montre

que ce phénomène n'est pas liée à des variations de l'alimentation électrique et du chauffage des capteurs. En outre, cet effet périodique a aussi été constaté sur le banc automatique.

Fig.17:

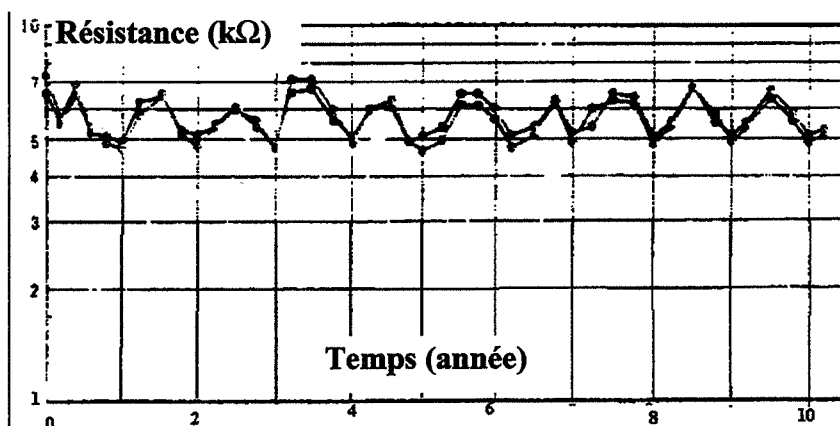
Variation périodique sous air sec, des conductances de trois capteurs à base de couches minces de SnO_2 .



La littérature [86] nous montre un exemple similaire (fig.18). Les résistances électriques de plusieurs capteurs sous 0.1% d'isobutane ont été suivies sur une longue période (10 ans). La période des variations est de l'ordre d'une année. Ihokura [86] lui associe les écarts de l'humidité absolue.

Fig.18:

Résistance R_s ($k\Omega$) de capteurs en fonctionnement sous 0.1% (volumique) d'isobutane dans l'air fonction du temps (année). Effet périodique et saisonnier. [86].



Pour notre part, nous avons testé plusieurs facteurs avant de formuler une conclusion similaire. En essayant de déterminer quelles conditions expérimentales pouvaient varier aussi de façon périodique sur un jour, nous avons d'abord écarté plusieurs hypothèses en effectuant des expériences simples de contrôle:

- les variations de la lumière qui auraient pu jouer au niveau du coefficient de permittivité ϵ^* du SnO_2 : hypothèse rejetée car l'occultation de la lumière sur les capteurs par un drap optique n'a pas arrêté les variations périodiques de leurs signaux de conductances.
- Les variations de la température extérieure au banc (utilisation d'une enceinte de mesure thermostatée pour rejeter cette hypothèse)
- Les variations de l'humidité relative: nous avons maintenu un taux d'humidité relative constant sur quelques jours avec un système de régulation d'humidité mais cela n'a pas arrêté les variations journalières des signaux de conductances.

En fait, l'hypothèse la plus probable est celle faisant intervenir une variation de la température du gaz qui circule au dessus des capteurs. Nous avons en effet souvent observé sur le banc automatique, des variations périodiques de la température du gaz. Sachant qu'à humidité absolue constante, la variation de température entraîne une variation d'humidité relative, notre conclusion rejoint bien celle de Ihokura [86].

Pour éliminer ces variations périodiques, il serait donc nécessaire d'isoler l'ensemble du banc automatique avec son alimentation en bouteille de gaz, dans une salle où l'humidité et la température seraient contrôlées. Ceci n'était pas envisageable. Nous avons préféré déterminer les limites de l'influence de l'humidité dans nos conditions expérimentales.

4.1.2. Effet d'accumulation d'humidité

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressé au cas particulier de l'air, nous considérons ici les trois gaz, à savoir l'éthanol (80ppm), le monoxyde de carbone (300ppm) et le méthane (1000ppm).

Bien que la plupart de nos expériences aient été effectuées sous atmosphère sèche, nous avons constaté à la mise en place d'un appareil de mesure de l'humidité (*transmicor*® de la société Coreci), la présence d'humidité résiduelle dans les voies de circulation du méthane et du monoxyde de carbone. Des études menées dans d'autres laboratoires ont montré que les tuyaux en *téflon*® du même type que ceux que nous utilisons pour la circulation de gaz, peuvent laisser diffuser l'humidité ambiante à travers leur paroi.

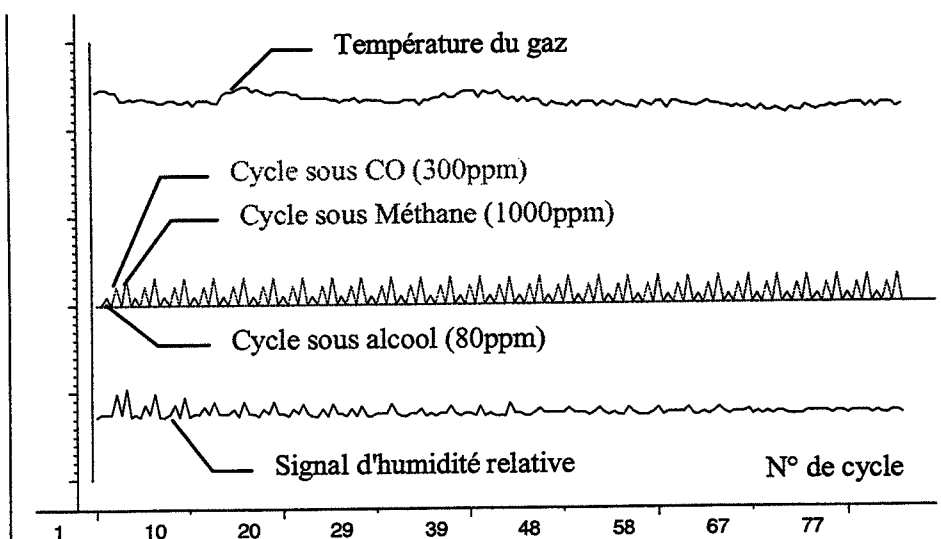
Dans le cas où le gaz circule, la concentration d'eau est négligeable mais elle ne l'est pas quand le flux est arrêté comme c'est régulièrement le cas pour le méthane et le monoxyde de carbone (fig.8). Au niveau de l'air ou de l'éthanol, il y a en effet toujours une circulation imposée par le système à perméation d'alcool. Pour le monoxyde de carbone et le méthane, l'humidité relative est ainsi au plus égale à 3% et diminue au cours des cycles (fig.19). A chaque cycle sous alcool, CO ou méthane, nous mesurons l'humidité relative et la température du gaz. Nous observons en effet que les pics de l'humidité relative sous CO et méthane sont de moins en moins grand au cours d'une même expérience.

Fig.19:

Suivi des cycles (alcool, CO, méthane), de la température du gaz et de l'humidité relative.

(Temps d'un cycle = 70 min)

Expérience en "atmosphère sèche" effectuée sur le banc automatique.



Selon cette expérience, il suffira finalement de laisser fonctionner le banc automatique pendant deux jours pour obtenir une atmosphère sèche pour tous les gaz avec un temps de cycle de 70 min. Une autre expérience avec un temps de palier plus important, 60 min au lieu de 30 min permet de réduire ce temps à un cycle pour chaque gaz, c'est à dire 7h30min au total.

4.1.3. Effets de l'humidité sur les signatures $G=f(T)$

On trouve dans la littérature [ex. 16, 87] de nombreux articles montrant l'influence de l'eau sur la conductance électrique du SnO_2 . L'interaction entre le dioxyde d'étain et l'eau se fait principalement au niveau des groupements hydroxyles de surface. On conçoit par conséquent que dans l'hypothèse où des sites d'adsorption sont communs à ces groupements hydroxyles et aux gaz à détecter, tels que CO ou le méthane, il y aura une influence marquée du degré d'hygrométrie sur la réponse des capteurs à ces gaz.

Nous avons mesurées les conductances d'un capteur à différentes humidités relatives et sous différents gaz purs (éthanol à 80ppm, CO à 300ppm et méthane à 1000ppm) (fig.20). Pour l'air et le méthane, l'effet de l'humidité est faible. Il y a une différence entre atmosphère sèche ou humide mais l'augmentation d'humidité relative n'a pas d'influence. Par contre, les changements sont plus fort en ce qui concerne l'éthanol et le monoxyde de carbone. Ceci se traduira par une instabilité plus forte sous ces gaz (chapitre 3).

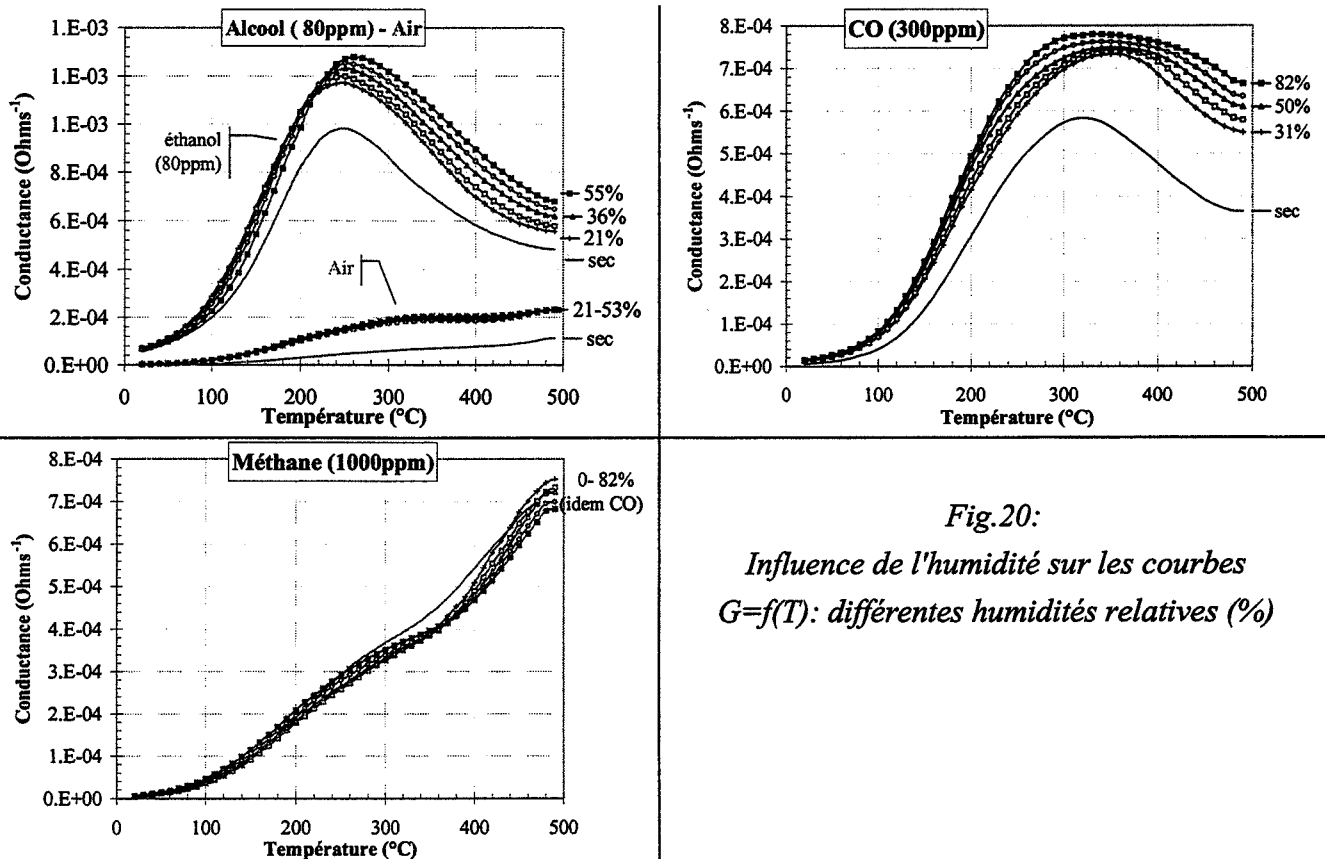


Fig.20:
Influence de l'humidité sur les courbes
 $G=f(T)$: différentes humidités relatives (%)

L'influence de l'eau est prépondérante aux faibles valeurs d'humidité relative. En atmosphère sèche ou à faible humidité (0-20%), une petite variation d'humidité entraîne une modification non négligeable des signatures. A forte humidité, l'effet est plus faible. Un niveau d'humidité constant, supérieur à l'humidité ambiante (20-30%) serait suffisant pour éliminer les faibles perturbations périodiques.

Toutefois, le développement d'un système d'humidification permettant de contrôler parfaitement le degré d'hygrométrie s'est avéré très délicat. Les essais réalisés ont montré qu'il était en fait préférable de continuer à travailler en atmosphère sèche en attendant un système de génération d'humidité parfaitement fiable et stable.

4.2. Influences réciproques des capteurs

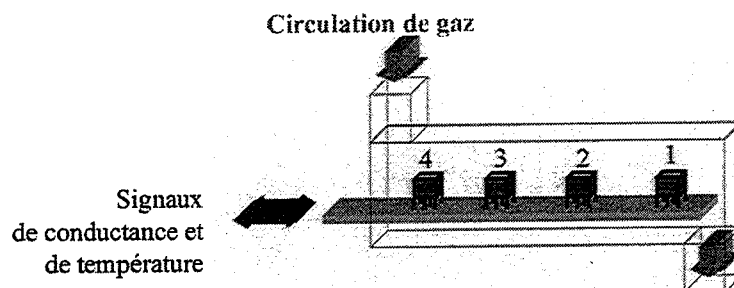
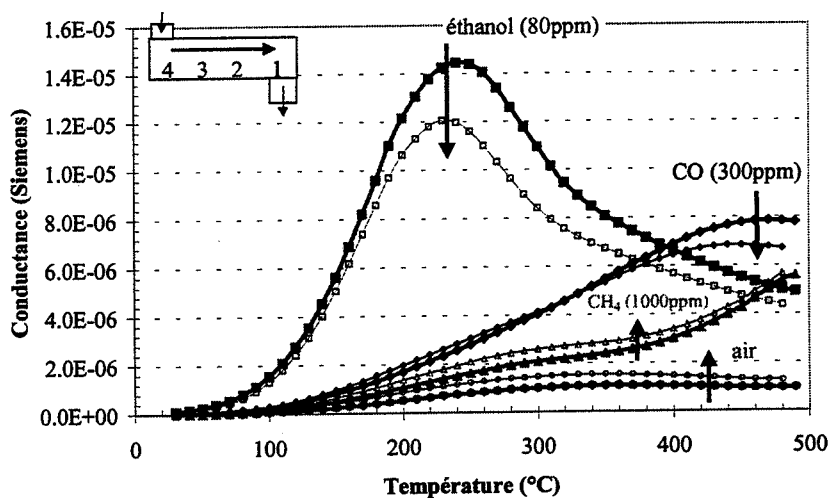


Fig.21: Schéma initial du support multicapteurs

L'objectif initial de la thèse était de réaliser un système multicapteurs. Aussi l'ensemble des résultats de DEA a été obtenu avec un support en Bakélite sur lequel étaient fixés quatre capteurs [37]. L'ensemble était placé dans une cellule en verre (fig.21). Or avec un tel dispositif, les interactions entre les capteurs influençaient les signaux de conductances de chacun (fig.22).

Fig.22:

Influences réciproques des capteurs sur leurs courbes $G=f(T)$. Dans le cas d'une cellule unique de mesure. Position des capteurs selon la figure 23: n°4 (■), n°1 (□).



L'influence dépend de la nature du gaz considéré. Sous alcool, plus le capteur est en amont de la circulation de gaz (fig.21:position n°4), plus la conductance augmente. Une interprétation possible est la décomposition catalytique de l'éthanol par le dioxyde d'étain. Ainsi, plus le capteur est en aval (fig.21:position n°1), plus la concentration en éthanol est faible et plus le niveau de conductance l'est aussi. Il en est de même sous monoxyde de carbone (transformation de CO en CO_2).

Sous méthane ou sous air, l'effet évolue dans le sens contraire. L'augmentation de la concentration n'étant pas possible, il s'agit plus vraisemblablement de création d'autres espèces gazeuses par les capteurs précédents qui augmentent le signal des capteurs placés derrière eux (désorption d'eau par exemple).

Dans le cadre de notre étude, nous avons donc conçu **quatre cellules de mesures**, une pour chaque capteur (fig.7-8). Cette solution que nous utiliserons pour tous nos résultats pose un autre problème. Le débit gazeux passant au dessus de chaque capteur est divisé par quatre. Or ce paramètre influe aussi le niveau de conductance.

4.3. Influence du débit

Nous allons donc étudier l'influence du débit pour savoir si celle-ci est importante, notamment si elle peut perturber les mesures en utilisant quatre cellules de mesure indépendantes.

Notre système de génération de mélanges de gaz utilise le principe de la dilution. Nous prendrons donc la précaution de fixer la concentration de chaque gaz pur avant de faire varier le débit. Nous avons choisi arbitrairement la moitié de chaque gamme: 40ppm pour l'éthanol, 150ppm pour le CO et 500ppm pour le méthane. Nous avons étudié uniquement la gamme d'utilisation 0-100ml_n/min avec une attention particulière au domaine 24-27ml_n/min qui correspond aux différents débits mesurés pour les quatre cellules individuelles de mesure (fig.23).

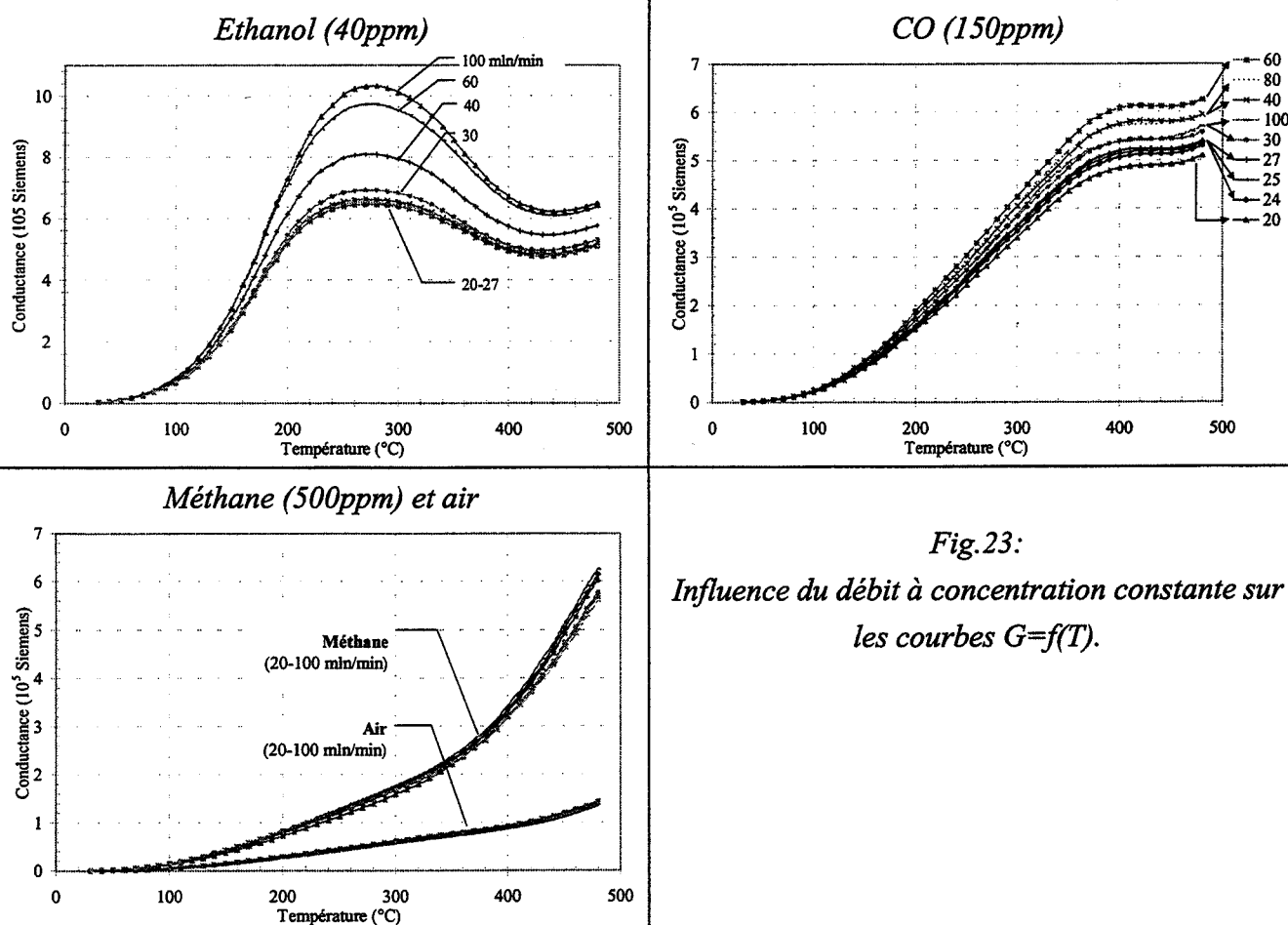


Fig.23:
Influence du débit à concentration constante sur les courbes $G=f(T)$.

De nouveau, l'influence dépend de la nature du gaz. Faible pour le méthane et l'air, elle est plus significative sous monoxyde de carbone et sous éthanol. Par contre, elle est négligeable dans le domaine 24-27ml_n/min. Ces effets différents selon la température et la nature du gaz peuvent sans doute être associés aux trois phénomènes qui coexistent dans la cellule: dispersion du gaz à travers la cellule, convection thermique et réactions catalytiques.

La variation de débit (0-100ml_n/min) n'a donc pas d'influence sur les signatures sous air et sous méthane contrairement à celles sous CO ou sous éthanol. La différence de débits mesurés pour les quatre cellules de mesures (24-27mln/min) a toutefois un effet négligeable sur les conductances des capteurs pour tous les gaz. Nous utiliserons donc ce système à quatre cellules individuelles de mesures en maintenant constant le débit total (100ml_n/min), quelque soit le mélange de gaz réalisé.

4.4. Détermination du temps de palier de température

Comme nous l'avons défini plus tôt (fig.16), le palier de température en début de chaque cycle permet de retrouver la ligne de base des conductances sous air. Le temps nécessaire pour cela dépend de la cinétique de désorption du capteur et du temps nécessaire au banc pour que le capteur soit sous l'atmosphère gazeuse souhaitée.

Pendant le palier, le capteur est maintenu à 500°C. A cette température, la cinétique de désorption du SnO₂ est rapide. Quant à l'obtention du mélange souhaité, il tient compte de deux phénomènes:

- Nos nombreuses expériences ont montré que l'effet d'accumulation d'humidité pour le monoxyde de carbone et le méthane imposait un temps minimum de **60 min** pour obtenir une atmosphère réellement sèche. Après plusieurs jours de fonctionnement, un temps de **30 min** semble par contre suffisant.
- Le temps (t) nécessaire pour renouveler le volume gazeux des cellules individuelles (fig.24) a été évalué selon l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité (eq.6). Il est de **16 min** pour que le rapport de la concentration de gaz en sortie du réacteur sur celle en entrée soit égal à 99%. Il a été évalué à 30 min environ sur les autres bancs de tests.

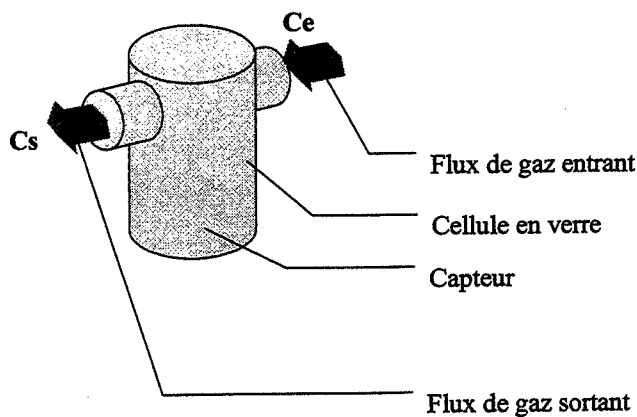


Fig.24: schéma d'une cellule individuelle

$$t = -\frac{V}{Q} \ln \left(1 - \frac{C_s}{C_e} \right) \quad \text{Eq.6}$$

avec

C_s : concentration volumique de gaz sortant

C_e : concentration volumique de gaz entrant

V : volume interne de la cellule

Q : débit volumique

t : temps pour avoir une concentration C_s en sortie

AN :

avec $V=0.086$ l ; $Q=0.025$ l/min ; $C_s/C_e=99\%$, nous obtenons $t=16$ min.

Nous avons donc choisi un temps de 30 min pour la plupart de nos expériences.

4.5. Influences du temps de descente en température

Pour la plupart des expériences, l'important sera d'obtenir des signatures $G=f(T)$, mesurées en descente de température (fig.16), qui soient répétables dans le temps et reproductibles pour les quatre capteurs de même type testés en même temps. Nous avons étudié les courbes obtenues avec différents temps de descente (fig.25).

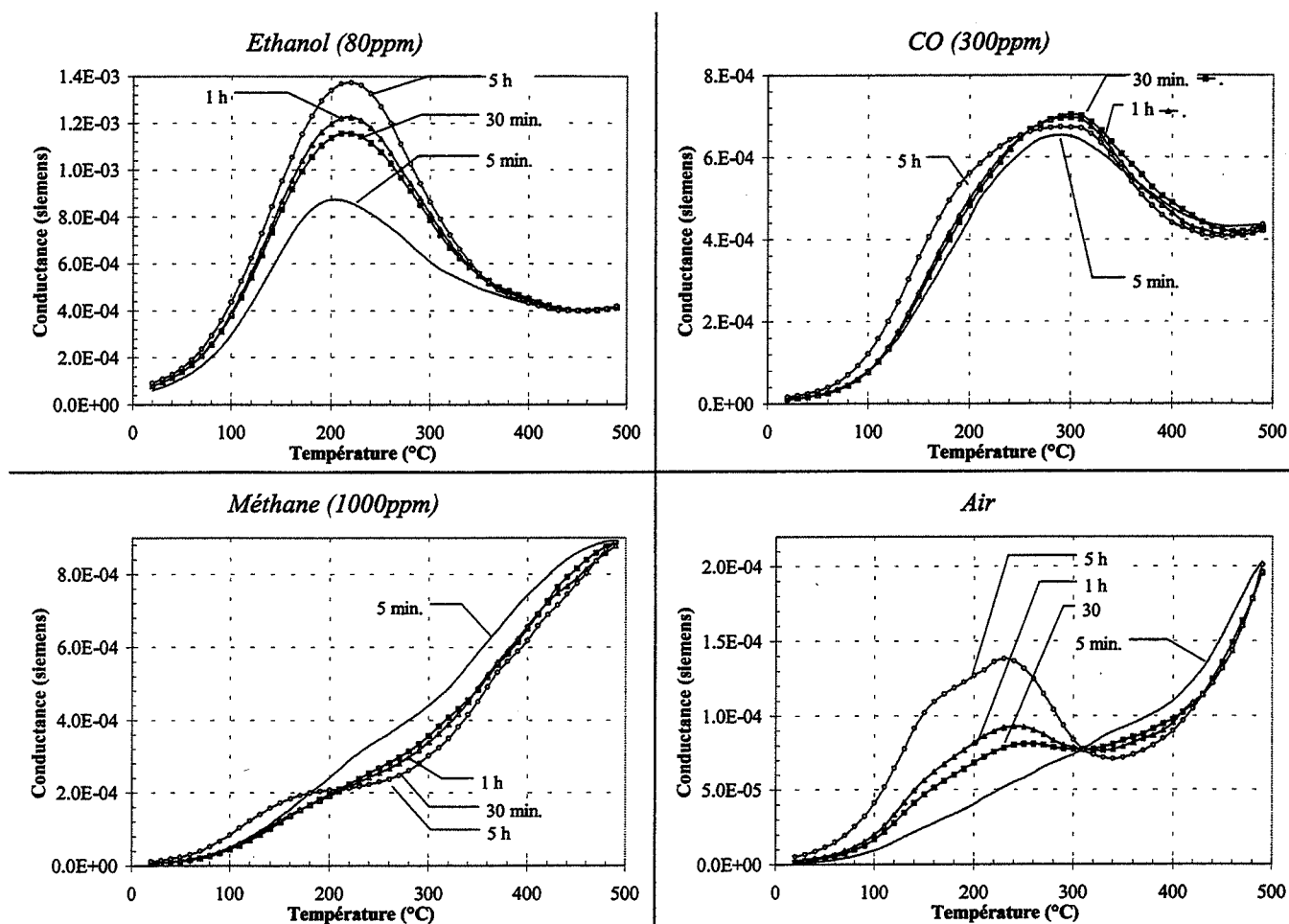


Fig.25: Courbes $G=f(T)$ obtenues avec différents temps de descente en température.

Le changement de temps de descente influence surtout les signatures sous air et sous éthanol. Plus le temps de descente augmente, plus les courbes présentent des différences accentuées (pics plus élevés). Il apparaît aussi d'autres phénomènes comme la création d'un maximum sous air vers 200°C. Toutefois, **une descente en température en 5 min** est assez lente pour présenter des allures de courbes distinctes selon chaque gaz et c'est ce que nous utiliserons.

Un autre aspect utile pour la réalisation de modèles physico-chimiques (chapitre 4) est de savoir dans quelle mesure, nous pouvons considérer la courbe $G=f(T)$ comme une suite d'états stationnaires. Nous avons comparé pour cela les valeurs de conductances mesurées sur des capteurs en isotherme (1^{ère} colonne) avec celles obtenues sur des capteurs subissant des descentes en température (fig.26) et cela toujours sous différents gaz.

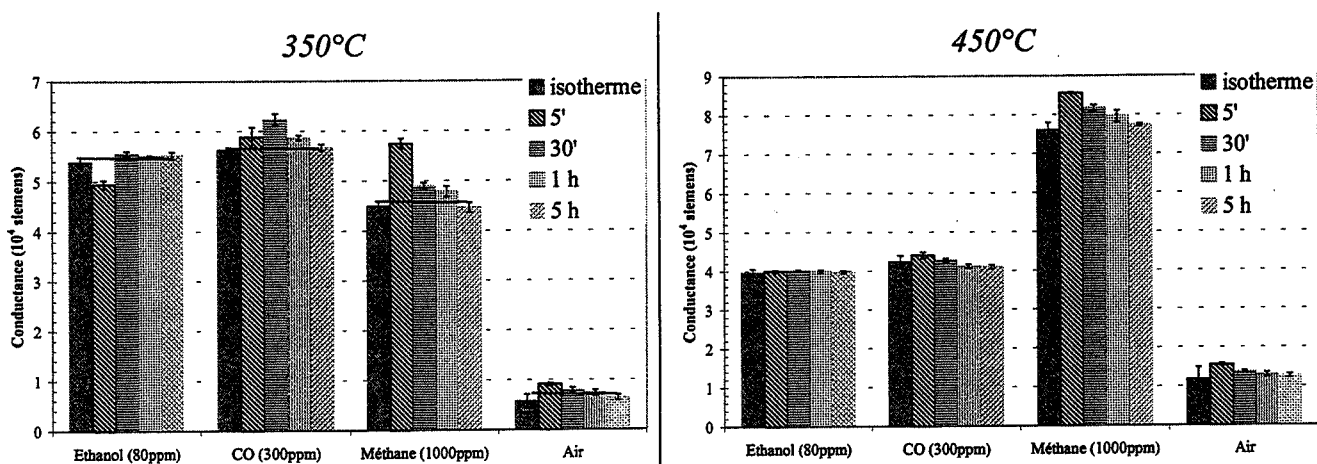


Fig.26: Comparaison des valeurs isothermes de conductances (350°C, 450°C) avec celles obtenues en descente de température.

A 350°C, nous obtenons des valeurs de conductance égales à celles obtenues avec un capteur en isotherme pour un temps minimum de descente de 5h en ce qui concerne le monoxyde de carbone et le méthane, de 30min minimum pour l'éthanol et l'air. A 450°C, un temps de descente de 5min est suffisant pour obtenir des valeurs de conductance égales à celles obtenues en isotherme pour l'éthanol et le monoxyde de carbone. Il est de 30 min pour le méthane et l'air.

Finalement, un temps de 5 min ne permet pas d'obtenir exactement les valeurs de conductance de capteurs en isotherme. Ces résultats sont cependant à nuancer si nous observons les courbes $G=f(T)$ obtenues avec différents temps de descente en température (fig.25) qui sont assez proches les unes des autres.

Les courbes $G=f(T)$ obtenues en descente de température en 5 min ne pourront donc pas être considérées comme parfaitement représentative d'une suite d'états stationnaires mais la différence sera faible. Nous pourrions donc utiliser ces valeurs de conductances dans l'élaboration d'un modèle physico-chimique qui nécessite de faire l'hypothèse d'une suite d'états stationnaires.

5. CONCLUSIONS

Nous avons mis au point trois bancs de mesures.

Le banc de mesures par pointes servira pour quelques études portant sur le suivi des propriétés électriques du matériau sensible.

Le banc de vieillissement sera utilisé pour suivre l'évolution des capteurs sur une longue période ainsi que pour les faire vieillir.

L'essentiel des mesures sera effectué sur le banc automatique spécialement conçu pour cette étude. Il présente les caractéristiques suivantes:

- Génération de mélanges ternaires de gaz dilués dans l'air, humides ou secs.
- La vapeur d'éthanol est générée par un système à perméation (concentration maximale estimée à 80ppm). Par contre, le monoxyde de carbone (300ppm) et le méthane (1000ppm) sont générés à partir de bouteilles calibrées.
- Débit constant: maximum 100 ml_n/min pour l'ensemble du système.
- Erreur sur les concentrations, estimée à ± 1 ppm pour l'éthanol, à ± 3 ppm pour le monoxyde de carbone et à ± 1 ppm pour le méthane.
- Pilotage de quatre capteurs simultanément et indépendamment: gestion des tensions de chauffage et acquisition des conductances électriques.
- Capteur en cellule de mesure individuelle.
- Température du capteur évaluée à partir de la tension de chauffage pour chaque type de capteur et chaque voie en prenant en compte la résistance à froid de chaque capteur.
- Erreur systématique sur les mesures de conductances inférieure à 1% pour la gamme 10^{-3} - 10^{-7} Siemens (gamme de signaux des différents types de capteurs utilisés).
- Temps de descente en température pour chaque cycle maintenu à 5 min.
- Temps de palier de température de 30 min, prolongé à 60 min pour les expériences nécessitant une atmosphère rigoureusement sèche.

Nous noterons enfin que les problèmes majeurs non résolus concernent uniquement le contrôle du taux d'humidité dans le système de circulation des gaz. Devant les difficultés rencontrées pour un tel contrôle, nous avons décidé de travailler avec des gaz secs, bien que ce type de fonctionnement entraîne quand même des variations d'humidité dans le circuit de gaz.

CHAPITRE 3

DEVELOPPEMENT DE "MICROCAPTEURS" DE GAZ ET EFFETS SUR LES SIGNATURES $G=f(T)$

Parmi toutes les performances généralement recherchées, nous nous focaliserons ici sur le développement de capteurs selon trois axes: sélectivité, reproductibilité et stabilité.

Comme nous l'avons précisé au chapitre 2, les données de notre modèle sont les conductances à différentes températures. Aussi notre critère de sélection sera ici la signature des trois gaz étudiés (vapeur d'éthanol, monoxyde de carbone, méthane dilués dans l'air synthétique). Notre but est la fabrication de capteurs ayant des courbes $G=f(T)$, conductance fonction de la température, de même ordre de grandeur, avec des allures caractéristiques de chaque gaz et qui n'évoluent pas au cours du temps.

Nous préciserons les différentes conditions de fabrication des capteurs dont la figure 1 présente les différents types utilisés dans ce chapitre. Nous montrerons ensuite comment de nombreux paramètres influencent les courbes $G=f(T)$. Dans une troisième partie, nous étudierons le degré de reproductibilité des différents type de capteurs. Nous synthétiserons enfin l'évolution dans le temps des capteurs et ceci à partir, soit des courbes en fonction de la température $G=f(T)$, soit des courbes isothermes en fonction du temps. $G=f(t)$. Nous y apporterons quelques éléments d'explications basés sur la littérature et sur nos observations.

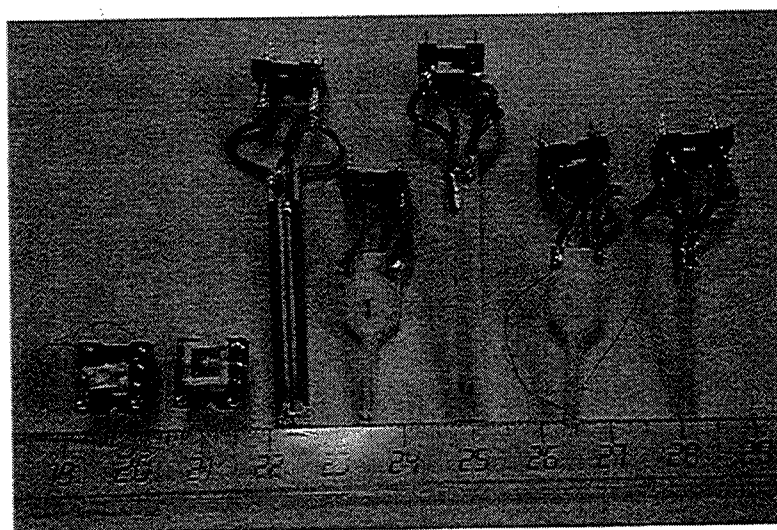


Fig.1: Différentes combinaisons de capteurs réalisés au laboratoire.

1. CONDITIONS DE FABRICATIONS

Pour fabriquer un capteur, il est nécessaire de mettre un élément sensible (ex. SnO_2) sur un support chauffant. Le substrat peut comporter une ou deux résistances de platine pour chauffer et mesurer la température. Un thermocouple fixé sur le substrat peut aussi permettre de mesurer la température. Les connexions sont généralement en or. Pour l'élément sensible, nous avons au départ de cette étude le choix entre des microbarreaux frittés de SnO_2 ou des couches minces de SnO_2 obtenues par évaporation réactive. Avec la première technologie, la prise de contact électrique pour la mesure de la conductance est délicate. Avec la seconde, d'autres difficultés apparaissent.

1.1. Prise de contact électrique sur un microbarreau fritté

Notre but est de mesurer la conductance d'un microbarreau fritté posé sur un substrat chauffant. Comme l'indique la figure 2 et quel que soit le type de support utilisé, il faut mettre en contact les extrémités de la face supérieure du barreau avec les pistes en or du support.

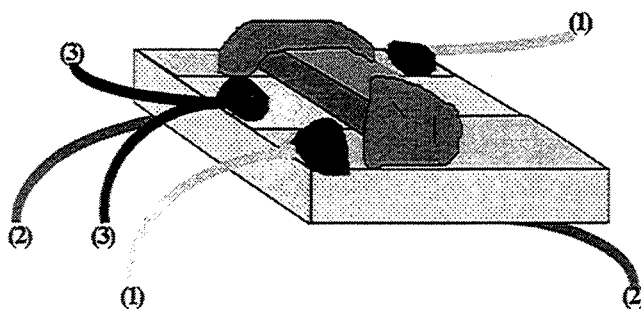


Fig.2:

Barreau de SnO_2 sur un substrat chauffant.

(1) mesure de conductance,
(2) chauffage par résistance intégrée au substrat, (3) mesure éventuelle de température par thermocouple.

Il est en outre primordial de réaliser des contacts de type ohmique entre le semiconducteur et le métal. Or ceci n'est pas chose aisée surtout quand le dioxyde d'étain est sous forme de poudre frittée et quand le mode de fonctionnement peut conduire à des températures élevées.

Plusieurs systèmes ont été étudiés (tableau 1). Il est possible de modifier l'état de surface du barreau avec des couches minces ou épaisses d'or ou de platine et d'utiliser différents types de pâtes d'or. Comme nous l'avons déjà précisé, nous appellerons "or organométallique", les couches minces d'or obtenues par sérigraphie d'un mélange organométallique. Après un recuit approprié, ce procédé permet de réaliser le contact pour la mesure de la conductance électrique du barreau ainsi que son maintien mécanique sur le substrat (fig.3).

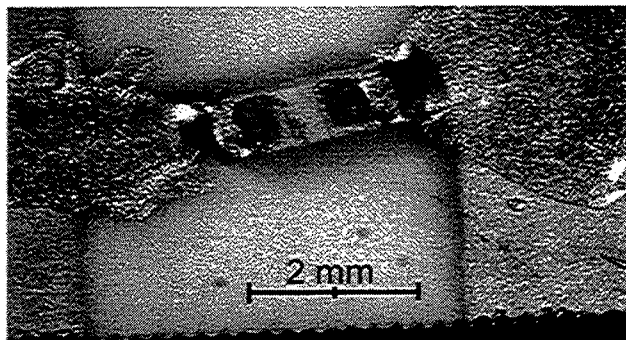
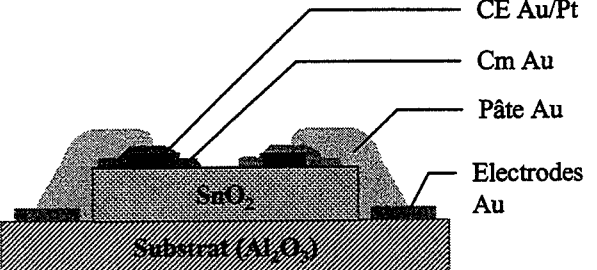
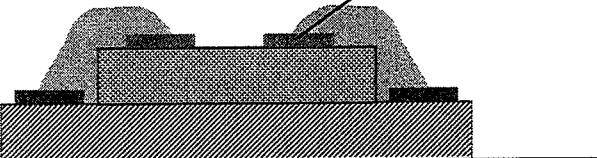
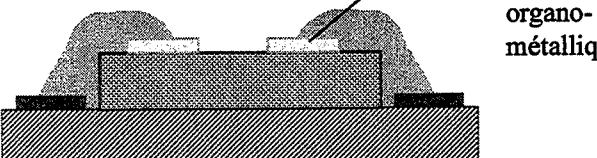


Fig.3: Utilisation de la pâte d'or. Photographie de microscopie optique.

Tableau 1: Différents types de contacts électriques entre le microbarreau de SnO_2 fritté et le substrat.

| Types de surface de l'élément sensible | Types de pâte d'or |
|---|---|
| <p>Couches épaisses Pt/Au + couches minces Au [88]</p>  <p>Labels: CE Au/Pt, Cm Au, Pâte Au, Electrodes Au, SnO_2, Substrat (Al_2O_3)</p> | <p>➤ n°8009, recuit optimal 850°C (donnée fournisseur), recuit effectif 550°C</p> <p>➤ n°8010, recuit optimal 600°C, recuit effectif $500-600^\circ\text{C}$</p> <p>➤ n°5744 "Au "organométallique"", recuit effectif optimisé à 650°C</p> |
| <p>couches minces Au</p>  <p>Label: Cm Au</p> | |
| <p>couches minces "Au "organométallique""</p>  <p>Label: Cm Au organo-métallique</p> | |

Nous verrons plus loin dans ce chapitre, l'influence sur la conductance que peuvent avoir ces différents types de contacts électriques.

1.2. Différents substrats utilisés

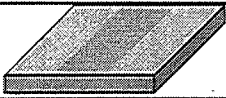
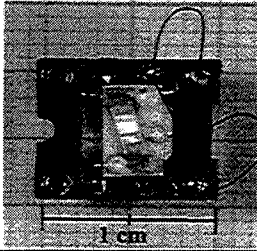
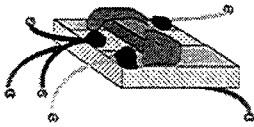
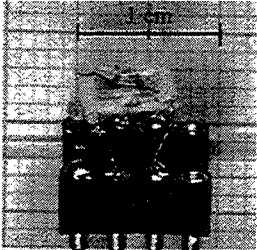
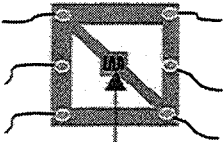
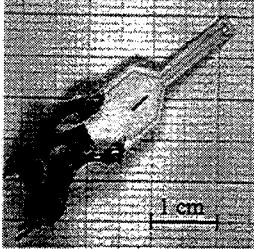
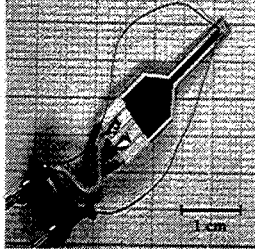


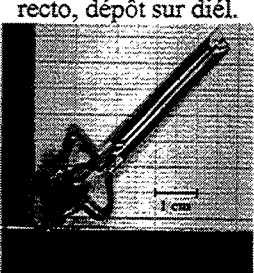

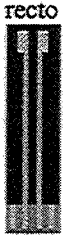

Le principe commun à tous les types de substrats est d'utiliser une plaque d'alumine (matériau connu par sa résistance aux hautes températures) sur laquelle sont déposées une résistance de chauffage sérigraphiée et des électrodes en *or* d'un seul ou des deux cotés.

Les premiers substrats (Tableau 2: "macro" et "micro") nécessitaient une prise de contact électrique par des fils de platine collés sur le support avec de la pâte d'or [89]. Or cette technique empêche la réalisation de dépôt de dioxyde d'étain en couches minces qui a besoin d'une surface plane. Il est notamment difficile de masquer correctement les parties qui ne doivent pas être exposées. C'est pourquoi, il a été développé d'autres types de substrats où la zone sensible est déportée de la zone de prise de contacts électriques (tableau 2: "bouteille", "bâton").

Vu le nombre important de capteurs différents, nous les nommeront par la suite selon la forme du substrat.

Comme pour les différents types de contacts électriques, les différents types de substrats ont une influence sur les signatures des gaz $G=f(T)$, notamment dans le cas des couches minces de SnO_2 .

Tableau 2: Types de substrats étudiés.

| Photographies | Schémas | Types | Caractéristiques et déclinaisons possibles |
|---|---|-----------------------------|--|
| |  | Plaque Alumine | Pour les études "matériau" sur le banc de mesures par "pointes" |
|  |  | "Macro" (Sté Coreci: A2000) | Zone chauffante de grandes dimensions: 6x3mm ² |
|  |  zone chauffante | "micro" (Sté Coreci: A5000) | Nécessite une alimentation spécifique développée par la Sté Coreci (courant haché) (zone chauffante 2x1mm ²) |
| recto  1 cm verso  1 cm | recto  verso  | "Bouteille" | Résistance de chauffage en Ruthénium ou en platine (3 ou 10 Ω), d'un seul ou des deux cotés. Diélectrique par dessus d'un seul ou des deux cotés (SnO ₂ directement sur Alumine ou sur diélectrique), différents type de diélectriques, avec ou sans thermocouple |
| recto, dépôt sur diél.  1 cm Recto, dépôt sur Al ₂ O ₃  1 cm | recto  verso  2 Résistances de platine | "Bâton" | 1 ou 2 résistance(s) de platine 10 Ω , 1 ou 2 couche(s) de diélectrique, avec ou sans thermocouple |

2. INFLUENCES DES PARAMETRES DE FABRICATION SUR LES SIGNATURES $G=F(T)$

2.1. Rappel du mode d'acquisition du signal

Dans toute cette partie, les courbes de conductances sont obtenues en descente de température en 5 minutes, de 500°C à l'ambiante, et après un palier de 30 minutes à 500°C. Ceci est effectué en diminuant la tension de la résistance de chauffage intégrée au substrat. Après un double passage sous air pour nettoyer la cellule, circulent successivement un "gaz pur", à savoir un gaz à sa concentration maximale dans l'air (éthanol, 80ppm; monoxyde de carbone, 300ppm; méthane, 1000ppm) puis le gaz vecteur, c'est à dire l'air. Les passages sous air permettent de désorber toutes les phases gazeuses adsorbées en surface du matériau sensible avant le prochain cycle sous d'autres gaz.

Quatre capteurs sont ainsi testés en même temps pendant un jour (22 cycles gaz/air), dans quatre cellules individuelles pour un débit total de 100 ml_n/min. Ceci permet alors de comparer les signaux dans les mêmes conditions et de distinguer les influences propres aux paramètres d'élaboration des capteurs.

2.2. Importance de l'étude sur les signatures $G=f(T)$

Comme nous l'avons déjà précisé au chapitre 2, ce sont les **valeurs discrètes de ces courbes** que nous utiliserons au chapitre 5 **pour les modélisations**. Nous obtiendrons ainsi une relation entre les concentrations de gaz et les conductances à différentes températures du capteur.

D'autre part, l'étude des courbes $G=f(T)$ nous **permet de trier de façon efficace**, les mauvais capteurs, c'est à dire ceux dont les réponses ne sont pas distinctes selon le gaz ou qui sont instables. En effet, comme le montre la figure 4, une simple visualisation à l'œil ou au microscope ne permet pas de faire cette sélection. La mesure de résistance électrique à température ambiante ne fournit pas non plus d'indications suffisantes.

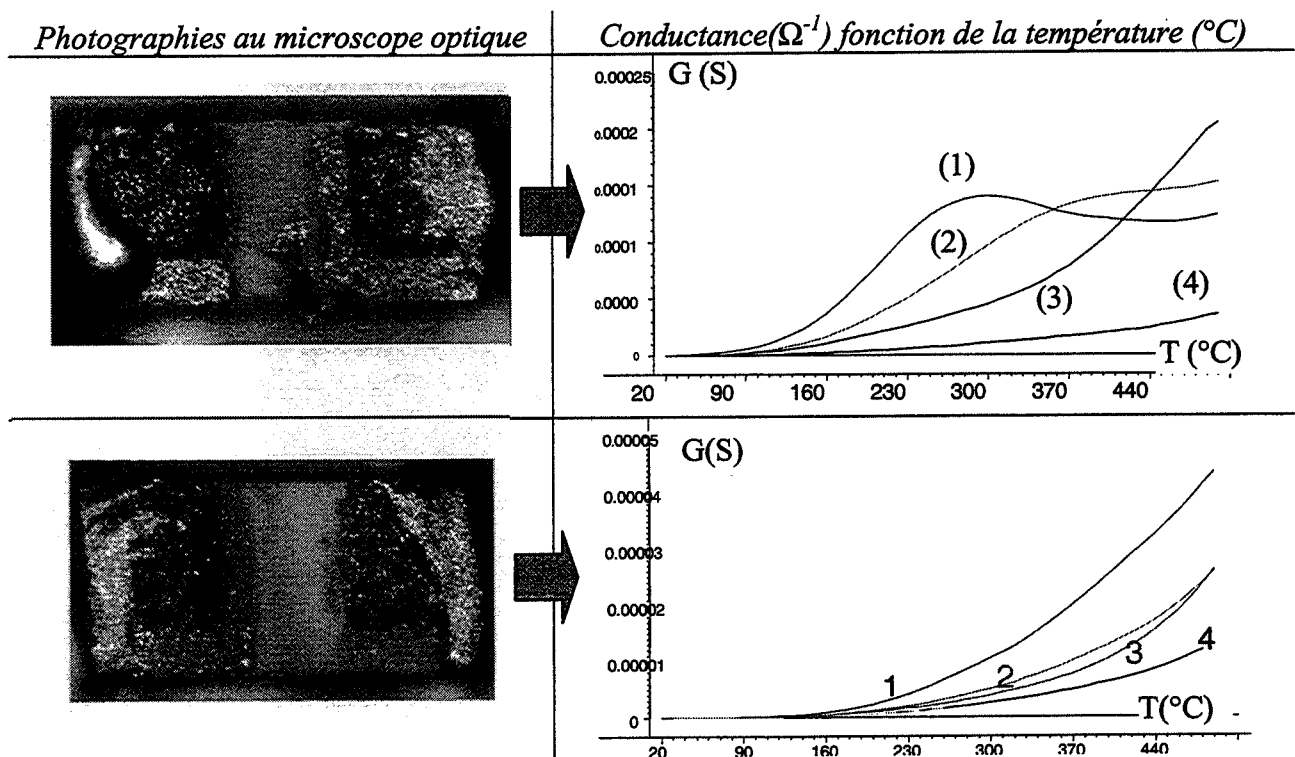


Fig.4: Deux microbarreaux de SnO_2 fritté (couche épaisse (Pt/Au) + couche mince (Au))
(1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air.

Ces deux capteurs sont de la même série, c'est à dire fabriqués en même temps et avec les mêmes conditions et produits. Aucune différence au niveau des contacts électriques n'est décelée sur les photographies prises par microscope optique. Pourtant leurs signatures diffèrent. Au bout d'un jour de test (fig.4), le premier présente des caractéristiques correctes: un pic pour l'éthanol vers 270 $^{\circ}\text{C}$, un maximum pour le monoxyde de carbone vers 350 $^{\circ}\text{C}$, une courbe croissante pour le méthane et l'air, un niveau sous air relativement faible. Quant au second capteur, **ses courbes sont dégénérées**: pas de pic, des allures de courbe identiques pour tous les gaz, un niveau sous air relativement haut par rapport aux autres gaz et un ordre de grandeur très faible (5 fois moins que pour le premier capteur).

Précisons à cet effet que toutes les signatures $G=f(T)$ seront présentées avec le logiciel utilisé pour les méthodes d'analyse multivariées ("the unscrambler" [36]) qui impose une échelle automatique. Il faudra en tenir compte pour des comparaisons d'ordre de grandeur.

Des techniques d'analyses plus fines comme la microscopie électronique ou toute autre technique d'analyse de surface (Auger, ESCA,...) pourraient peut être permettre de trier judicieusement les capteurs mais de telles corrélations sont assez difficiles à établir. En outre, cela paraît difficilement applicable pour une fabrication industrielle.

L'étude des capteurs se fera donc essentiellement vis à vis de leurs signatures $G=f(T)$ qui constituent la base de données pour les modélisations ainsi qu'un bon moyen de tri des capteurs.

2.3. Microbarreaux de SnO_2 fritté

2.3.1. Influence de la nature des Contacts électriques

Pijolat [16] consacre une part importante de ses travaux sur la nature du contact électrique qui produit des effets de barrière prépondérants par rapport aux propriétés du matériau à basse température. Il est alors intéressant de constater que la conduction par l'intermédiaire d'une **couche mince d'or** est représentative des propriétés électriques du dioxyde d'étain (fig.5). Lorsque le contact est réalisé uniquement avec de la pâte d'or (fig.5 droite), les courbes $G=f(T)$ ne présentent pas de pic sous alcool, alors que c'est le cas en ajoutant une couche mince d'or (fig.5 gauche).

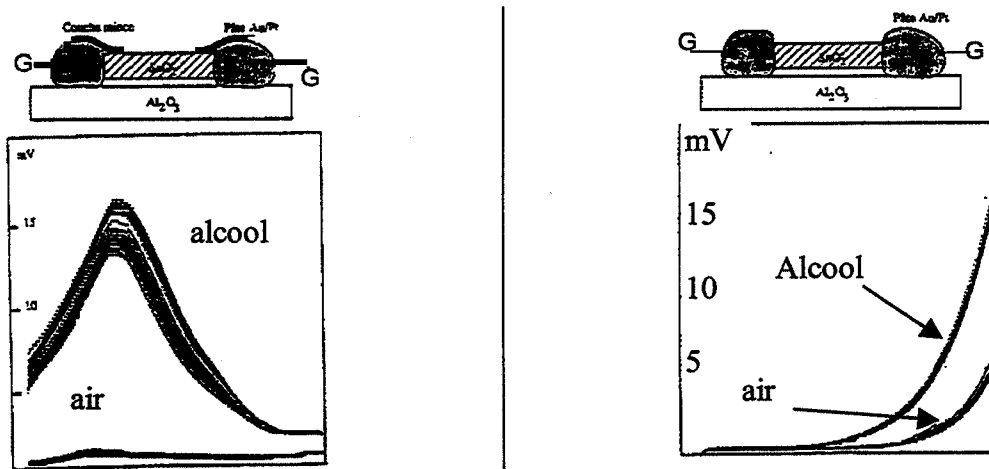


Fig.5: Barreaux de SnO_2 fritté avec ou sans couche mince d'or, pâte d'or recuite à 800°C .

Toutefois, ce système n'est pas toujours stable au cours du temps. La couche mince d'or peut disparaître au cours des cycles de fonctionnement, vraisemblablement par diffusion dans le SnO_2 . Les signatures deviennent alors identiques à celles sans couche mince d'or.

Pour résoudre ce problème, nous avons envisagé des changements de la nature de cette couche mince ainsi que de la nature de la pâte d'or.

Le dépôt de **platine** par pulvérisation cathodique, matériau couramment utilisé pour les contacts électriques, n'a pas permis d'obtenir des signatures distinctes selon chaque gaz comme avec une couche mince d'or (fig.6). Le niveau sous air est très élevé et le pic sous éthanol ressemble à celui sous CO.

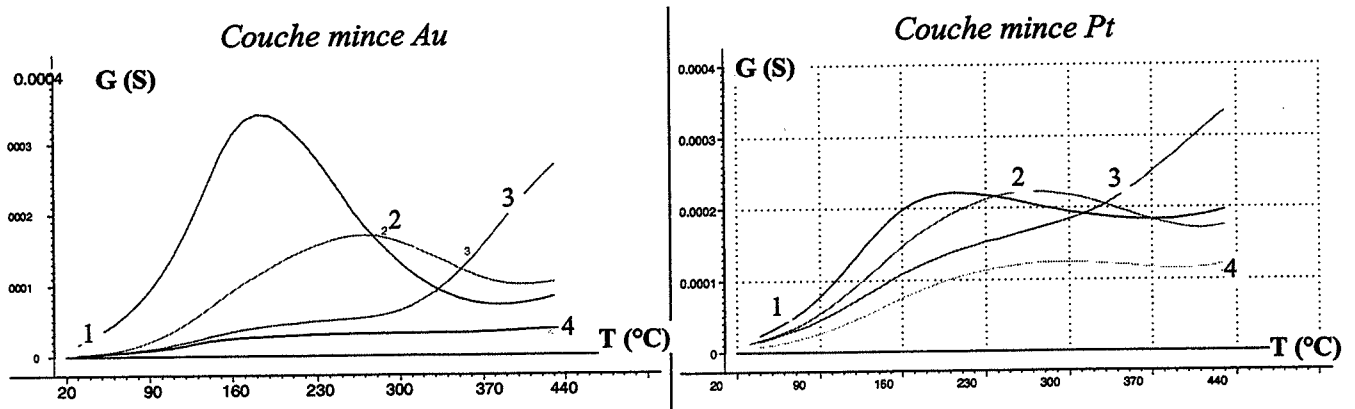


Fig.6: Macro- barreaux de SnO_2 fritté avec une couche mince d'or ou de platine.
(1) éthanol à 30ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air.

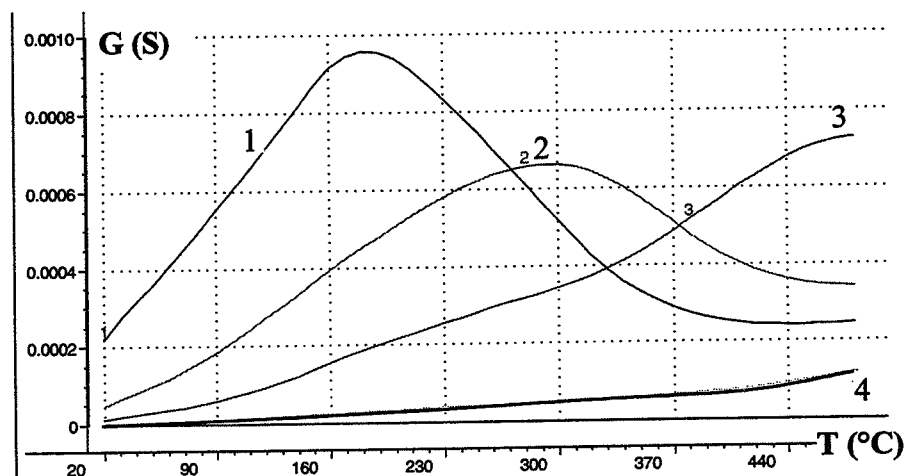
Pour une utilisation sous forme de capteur, il avait aussi été conçu des barreaux ayant une **couche épaisse de platine- or** supplémentaire (tableau 1: CE Au/Pt) dans le but de diminuer la dérive du signal au cours du temps. Bien que cette combinaison avec la pâte d'or 8009 recuite à 550°C ait amélioré la qualité des dispositifs, elle n'a cependant pas permis d'obtenir des capteurs suffisamment stables et reproductibles pour l'application des méthodes d'analyse multivariées.

Nous avons aussi étudié **différents types de pâte d'or** (tableau 1). La première, notée 8009, a été changée pour une autre, notée 8010, dont la température de recuit était mieux adaptée au domaine de fonctionnement des capteurs (20-500°C): 600°C au lieu de 850°C. Mais si le contact électrique était de bonne qualité, la liaison mécanique avec le substrat était par contre très fragile. Les contraintes thermiques dues aux cycles de fonctionnement étaient importantes et rompaient le contact électrique au bout de quelques jours de tests.

L'utilisation d'un nouveau type de dépôt a permis de résoudre l'ensemble de ces problèmes de stabilité et de signatures distinctes (fig.7). Les contacts électriques sont effectués à base d'une **couche épaisse d'or "organométallique" sérigraphiée sur le SnO_2 fritté**. Une pâte d'or de même composition, notée 5744, permet alors un bon contact électrique stable après un recuit dont nous avons optimisé la température à 650°C (annexe C).

Fig.7:
Microbarreau de SnO_2 fritté avec une couche mince d'or "organométallique" (recuit 650°C) et la pâte d'or 5744 (recuite à 650°C).

(1) éthanol à 80ppm,
(2) CO à 300ppm,
(3) méthane à 1000ppm et
(4) air.



2.3.2. Influence de la nature du substrat

Nous avons utilisé cinq capteurs et trois types de substrats chauffants (tableau 2: "macro", "bouteille" et "bâton") pour pouvoir détecter une influence du substrat sur les signatures $G=f(T)$.

Tous présentent des allures distinctes selon les gaz (fig.8). Les ordres de grandeurs sont les mêmes pour tous les substrats compte tenu des différences d'échelles (utilisation du logiciel "The Unscrambler" qui impose des échelles automatiques [36]), seules diffèrent les températures des pics. Cette légère différence peut être attribuée à la façon différente de mesurer les températures.

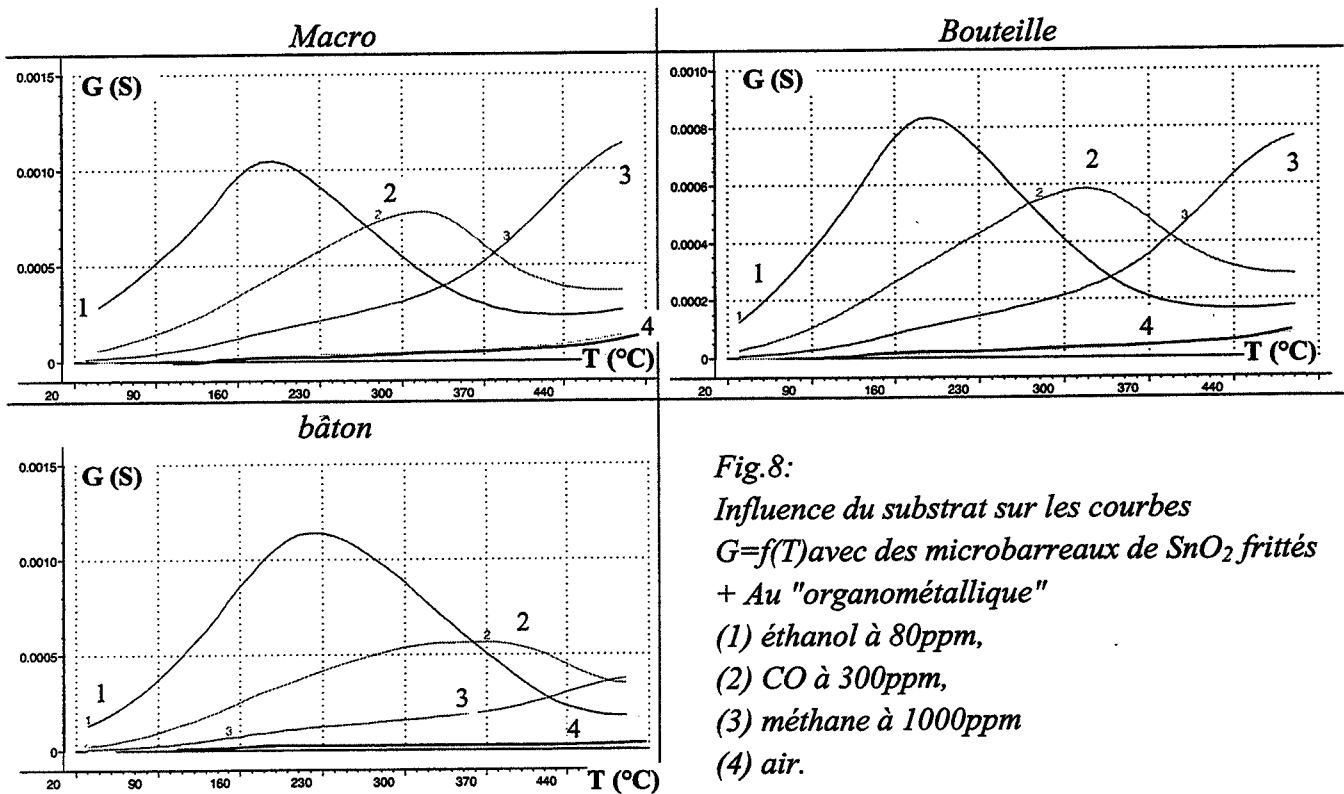


Fig.8:

Influence du substrat sur les courbes $G=f(T)$ avec des microbarreaux de SnO_2 frittés + Au "organométallique"

- (1) éthanol à 80ppm,
- (2) CO à 300ppm,
- (3) méthane à 1000ppm
- (4) air.

Nous n'avons donc constaté **aucune influence du type de substrat sur les signatures** de capteurs à base de microbarreaux de SnO_2 fritté avec contacts par couches minces d'or "organométallique". Nous utiliserons préférentiellement des substrats "bouteille" uniquement pour des raisons de disponibilité de ce type de support au laboratoire.

L'essentiel des résultats d'analyse multivariées seront effectués avec des capteurs à base de microbarreaux de SnO_2 fritté posé sur la face en alumine de substrats "bouteille" avec une résistance de chauffage en oxyde de Ruthénium, d'une couche mince d'or "organométallique" recuite à 650°C et de pâte d'or 5744 recuite à 650 °C.

2.4. Couches minces de SnO_2

Nous avons vu que nous pouvions obtenir des courbes $G=f(T)$ très satisfaisantes avec les capteurs à base de SnO_2 fritté mais que la technologie de fabrication et donc de contrôle étaient délicates. Aussi avons-nous étudié les performances des capteurs à base de couches minces de SnO_2 obtenues par évaporation réactive. Nous avons envisagé d'utiliser cette technologie dans le but d'améliorer la reproductibilité et la stabilité des capteurs. L'utilisation de couches minces de SnO_2

doit permettre aussi d'augmenter leur sélectivité par l'addition d'autres couches déposées par dessus la couche sensible et ayant la fonction de filtre ou de membrane.

Le principe de l'évaporation réactive a été décrit au chapitre 1. Rappelons toutefois les paramètres majeurs que nous allons étudier pour obtenir des courbes adaptées à la détection de gaz par l'application des méthodes d'analyse multivariées :

- d , distance source- substrat (fixe): 3.7 cm (fixée pour des raisons pratiques).
- P_{O_2} (fixe) = 8 Pa fixée
- m , masse d'étain à évaporer (variable): 30 ou 100 mg
- P_T , pression totale (variable): = entre 13 et 133 Pa

2.4.1. Influences de la pression totale et de la masse d'étain évaporée

Nous avons réalisé en parallèle deux études, l'une directement sur l'élément sensible en utilisant le banc de mesures par pointes (chapitre 2), l'autre sur des capteurs avec des substrats de type "bâton" en utilisant le banc automatique. Elles nous ont conduits aux mêmes valeurs optimales de la masse d'étain et de la pression totale.

Comme l'illustre la figure 9, la masse d'étain la mieux adaptée à notre étude est égale à 100 mg. Elle permet d'obtenir des capteurs ayant un signal plus important. L'ordre de grandeur des conductances est en effet 8 fois plus important que celui des signatures obtenues dans l'autre cas ($m=30\text{mg}$). La sélectivité est aussi meilleure car chaque gaz présente une signature distincte: courbes à maximum pour l'éthanol et le CO avec des températures différentes de pics, courbe sans maximum pour le méthane et faible niveau sous air.

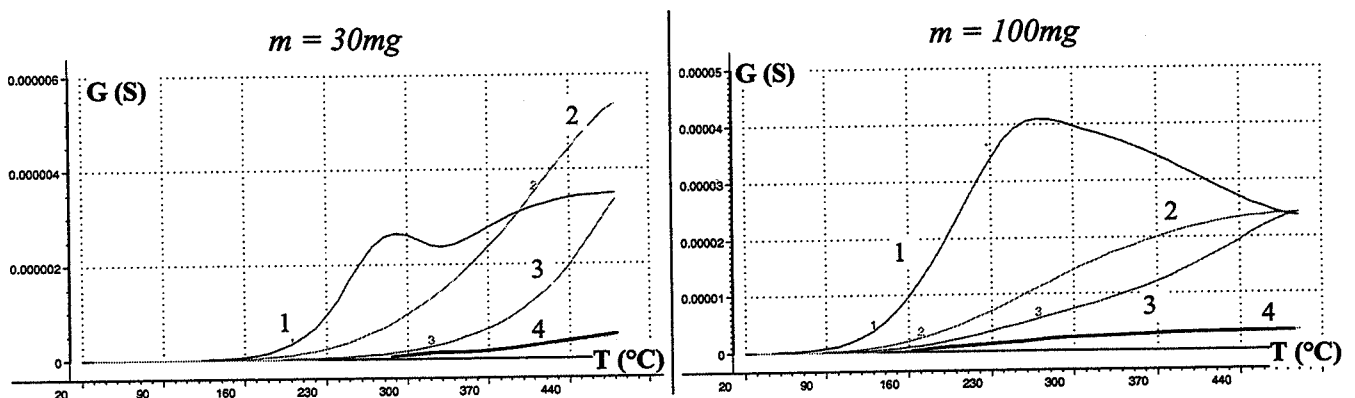


Fig.9: Influence de la masse d'étain sur les courbes $G=f(T)$. ($P_T=0.1$ Torr, $P_{O_2}=0.06$ Torr, $d=3.7\text{cm}$).
(1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air.

Nous avons procédé selon les mêmes critères pour déterminer la pression totale optimale (annexe D). Elle est égale à 13 Pa.

Par la suite, nous appliquerons donc les paramètres suivants, optimisés pour obtenir des courbes $G=f(T)$ aux allures distinctes pour chaque gaz à détecter:

- $P_T = 13$ Pa (0.1 torr)
- $P_{O_2} = 8$ Pa (0.06 torr)
- $m = 100$ mg
- $d = 3.7$ cm

2.4.2. Influence du dépôt d'une couche de platine supplémentaire

L'activité catalytique du platine est plus faible pour le méthane que pour le monoxyde de carbone, l'éthanol ou l'air. Sauvan [25] montre ainsi qu'il est possible de modifier la sélectivité d'une couche mince de dioxyde d'étain par un dépôt métallique en surface. Les niveaux sous air, éthanol et monoxyde de carbone sont diminués tandis que celui du méthane varie peu. Jusqu'à 40 nm, plus la couche supplémentaire est épaisse, plus l'action catalytique a d'effets. Pour des épaisseurs supérieures à 40nm, le niveau sous air remonte, traduisant le court-circuit de la couche de SnO_2 par la couche métallique supérieure.

Nous avons donc développé des capteurs à base de SnO_2 en couche mince par évaporation réactive avec une couche supplémentaire de platine, déposée par sputtering après le recuit de la couche initiale. Deux séries de capteurs ont été réalisées: une avec une couche supplémentaire de platine de 40nm et une autre avec une couche de 1.5nm.

Les signatures obtenues avec ces deux séries confirment l'influence sélective de la couche de platine pour des gaz sec (fig.10, courbes de droite). L'ajout de cette couche de platine permet dans certains cas de pouvoir distinguer les allures des courbes de chaque gaz. Si les modifications des signatures $G=f(T)$ sont faibles et donc peu intéressantes dans le cas de la couche de platine de 40nm, les résultats obtenus avec des couches de platine très minces de 1.5 nm sont par contre particulièrement encourageant. Notamment, les signatures sous monoxyde de carbone et sous méthane ont des allures différentes, ce qui n'était pas le cas sans couche de platine. Avec cette configuration de 1,5nm d'épaisseur de platine, les signatures ont les mêmes performances que celles de capteurs à base de SnO_2 fritté à un ordre de grandeur près (conductance 10 à 100 fois plus faible que celle avec le SnO_2 fritté). Nous avons aussi vérifié qu'il en était de même après 25 jours et que ces résultats restaient valables avec des gaz humides.

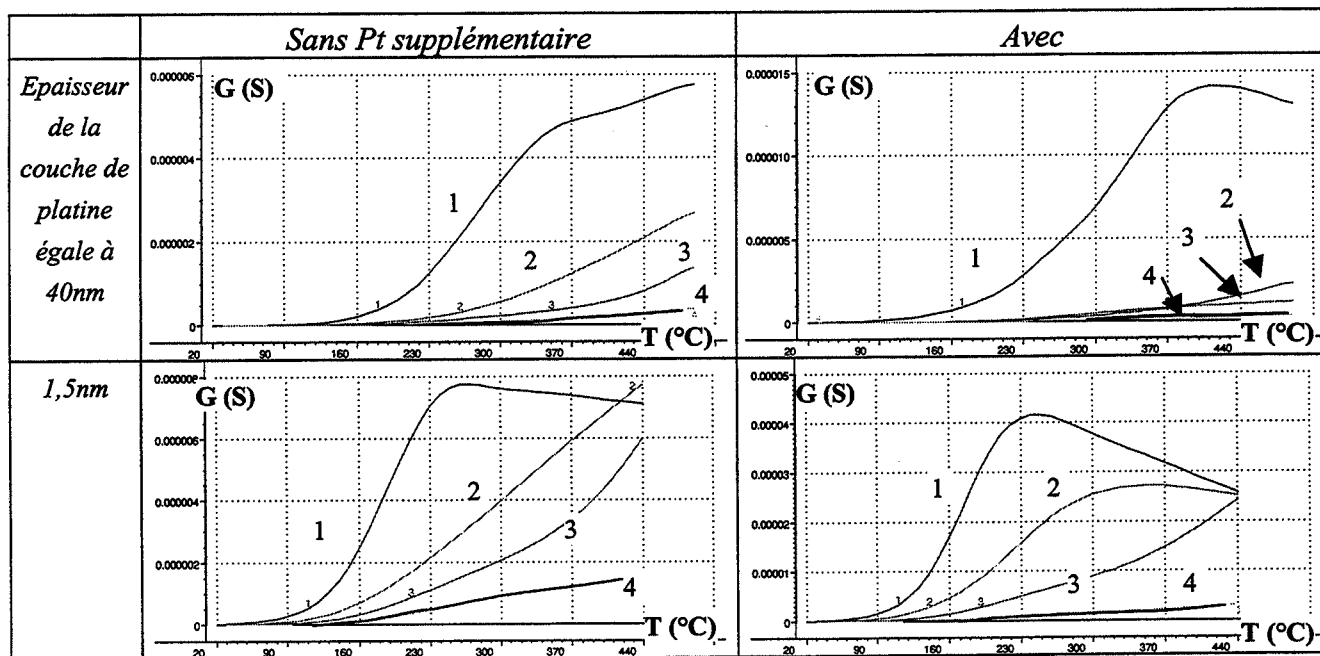


Fig.10: Signatures obtenues avec des capteurs avec ou sans couche de platine supplémentaire sur une couche mince de SnO_2 . (1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air (gaz sec).

L'addition d'une couche supplémentaire de platine semble donc tout à fait avantageuse, surtout celle avec une épaisseur de 1.5nm. Ces développements ont cependant été effectués tardivement et nous n'avons pu effectuer une étude plus complète de reproductibilité et de stabilité. De même, nous n'avons pu réaliser une modélisation par les méthodes d'analyse

multivariables que pour le cas d'une couche de platine de 40nm. Il est certain qu'à l'avenir, il serait intéressant de reprendre ce type d'étude avec de tels capteurs couches minces, modifiés avec des couches superficielles métalliques très minces. Mais cela ne pourra être entrepris qu'après une étude complète de la stabilité dans le temps de tels dispositifs.

2.4.3. Influence du substrat

Nous avons réalisé des capteurs à base de SnO_2 en couches minces déposées sur différents types de substrats (tableau 2).

Nous avons comparé les signatures obtenues après un jour de tests (fig.11a). Le capteur à base de substrat "macro" ne répond pas au critère de sélection que nous avons établi. Il ne présente pas de signatures avec des allures distinctes pour chaque gaz comme le permettent les capteurs avec les substrats "bouteille" et "bâton": courbe $G=f(T)$ sous éthanol et sous CO avec un maximum, courbe sous méthane sans pic, niveau sous air relativement faible par rapport aux autres gaz. Après plusieurs jours de tests dans les mêmes conditions (fig.11b), seul le substrat bâton conserve des courbes caractéristiques. Cependant des tests de très longue durée (70 jours) ont montré que ces performances disparaissent aussi au cours du temps.

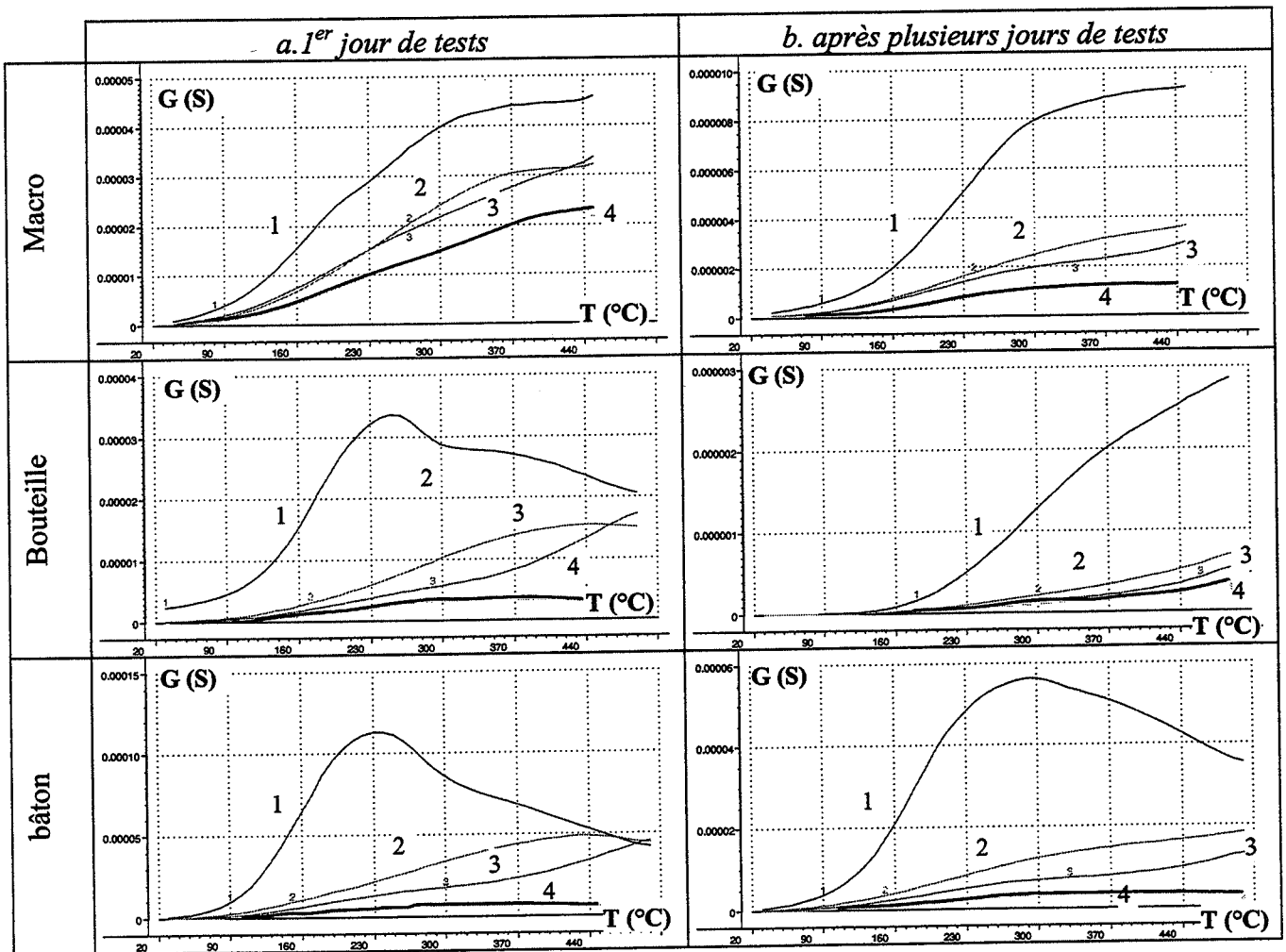


Fig.11: SnO_2 par évaporation réactive sur différents type de substrats.
(1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air.

Deux sous catégories existent encore pour les substrats : avec ou sans dépôt de diélectrique sur la face supérieure (tableau 2). La couche isolante devait permettre de protéger une seconde

résistance de chauffage sérigraphiée du côté de la face de dépôt pour mesurer la température. Nous avons pu observer des signatures différentes selon que le dépôt de SnO_2 en couche mince était effectué sur ce diélectrique ou sur l'alumine du substrat. Ces effets semblent toutefois peu reproductibles.

Nous pensions simplifier l'élaboration des capteurs en utilisant la technologie des couches minces mais il s'avère que l'obtention de courbes $G=f(T)$ distinctes pour chaque gaz est une condition qui dépend beaucoup du type de substrat et de son état de surface. C'est une des raisons qui nous a conduit à abandonner ce type de capteur pour la présente étude, bien qu'il présente pour l'avenir un fort potentiel. Pour démontrer par la suite, les autres motifs de notre rejet, nous utiliserons des couches minces de SnO_2 obtenues par évaporation réactive avec les paramètres suivants:

- pression totale $P_T=13$ Pa
- pression partielle en oxygène $P_{O_2}=8$ Pa,
- masse d'étain à évaporer $m=100$ mg,
- distance source- substrat $d=3.7$ cm.
- dépôt sur la face en Alumine d'un substrat bâton

3. REPRODUCTIBILITE DES CAPTEURS

Pour éviter toute ambiguïté, il est nécessaire de préciser le sens que nous donnons à la reproductibilité de capteurs. Deux capteurs sont dits reproductibles si après le même passé (même lot de fabrication, même nombre de jours de tests), ils présentent les mêmes courbes $G=f(T)$ sous les mêmes conditions expérimentales (gaz, sec ou humide,...). Leurs signatures sous chaque gaz doivent être identiques au niveau des allures et des ordres de grandeurs. Bien sûr, cette définition est idéale et nous allons l'appliquer à deux cas réels distincts.

3.1. Couches minces sur substrat bâton Al_2O_3

L'un des intérêts que nous envisagions avec l'utilisation de capteurs à base de SnO_2 en couches minces était d'améliorer la reproductibilité. Cet objectif n'a été que partiellement atteint. A titre d'exemple, la figure 12 présente les résultats obtenus avec quatre capteurs issus d'un même lot de fabrication. Même si ces résultats apparaissent intéressants, il ne semblent cependant pas suffisants pour appliquer correctement les méthodes d'analyse multivariées. De plus la difficulté majeure est liée à la faible différence entre les courbes sous CO et sous méthane.

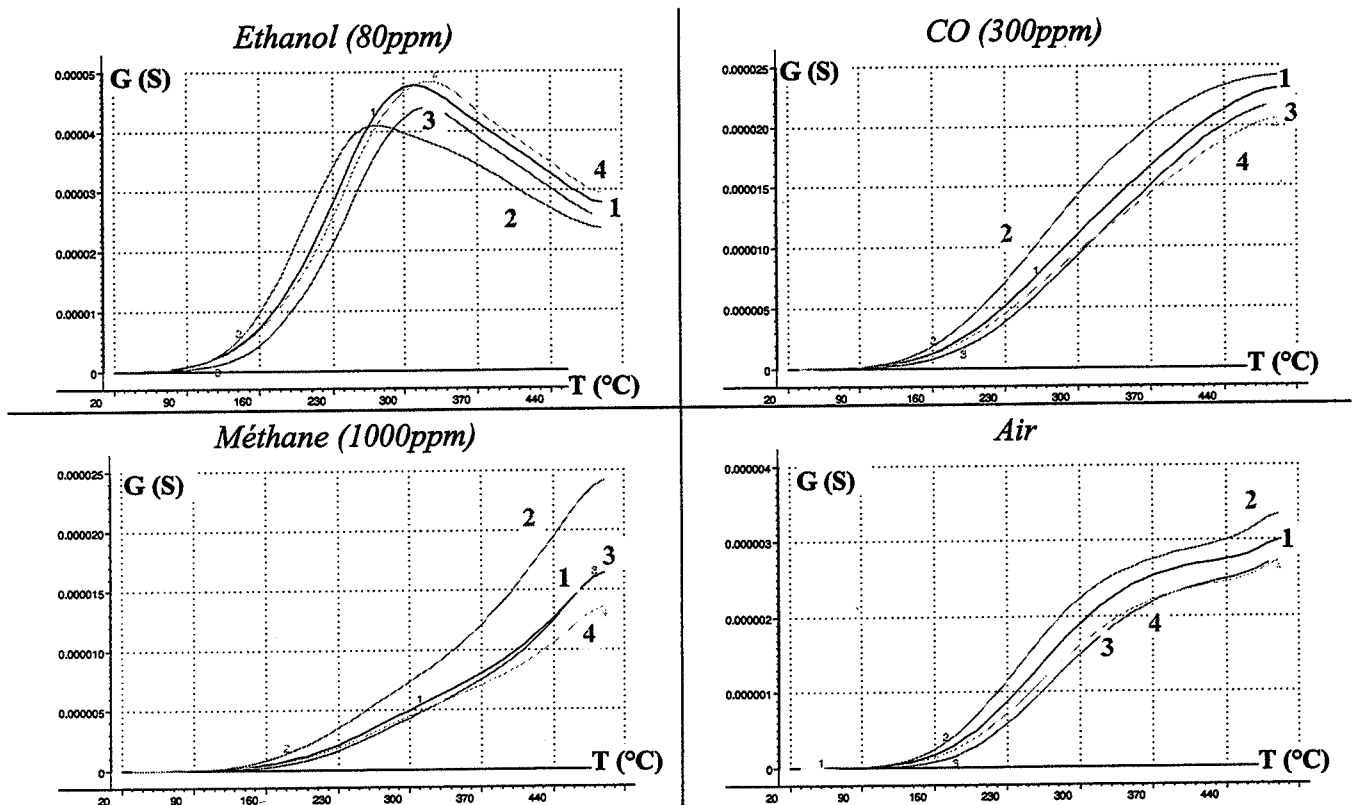


Fig.12 : SnO_2 par évaporation réactive ($P_T=0.1\text{ torr}$, $P_{O_2}=0.06\text{ torr}$, $m=100\text{ mg}$, $d=3.7\text{ cm}$) sur bâton Al_2O_3 après le 1^{er} jour de tests. Quatre capteurs de la même série.

Les raisons de telles disparités peuvent être multiples. Nous en avons relevé plusieurs, la principale difficulté étant d'obtenir une bonne reproductibilité d'un dépôt à l'autre:

- Un temps de dépôt trop long favorise le risque d'un dépôt supplémentaire du tungstène du creuset.
- Une puissance de chauffage trop élevée (température de sublimation de l'étain égale 1220°C) favorise le même risque.
- Etat du creuset : l'utilisation multiple du même creuset favorise le risque de dépôt non maîtrisé de tungstène ou d'étain supplémentaire (résidu des manipulations précédentes).

De plus, dans un même lot, il peut aussi exister des disparités des capteurs provenant de:

- Position des substrats par rapport à la source : la non isométrie de la source et la distance source -substrat qui est différente si on dépose le SnO_2 sur plusieurs support en même temps, donnent des conditions différentes de dépôt.
- La qualité des masques qui définit la zone exposée et donc la surface de SnO_2 , donne aussi des conditions différentes de dépôt.

3.2. Microbarreaux de SnO_2 fritté

Nous avons réalisé 33 capteurs à base de microbarreaux de SnO_2 frittés avec une couche mince d'or "organométallique" (recuit 650°C). Comme nous l'avons signalé précédemment, ce type de capteurs constitue la meilleure combinaison pour obtenir des allures de courbes $G=f(T)$ distinctes selon chaque gaz (fig.7-8). De plus, nous verrons plus loin que ces capteurs peuvent présenter une stabilité dans le temps relativement correcte, sans dégénérescence des signaux.

L'observation des signatures de chacun de ces capteurs, obtenues dans les mêmes conditions, montre aussi qu'ils sont assez bien reproductibles.

Nous allons essayer de quantifier la reproductibilité de ces capteurs. Dans ce but, nous utilisons les points caractéristiques des signatures, à savoir la conductance et la température du maximum sous éthanol et sous CO, la conductance au palier de température sous méthane et sous air (fig.13).

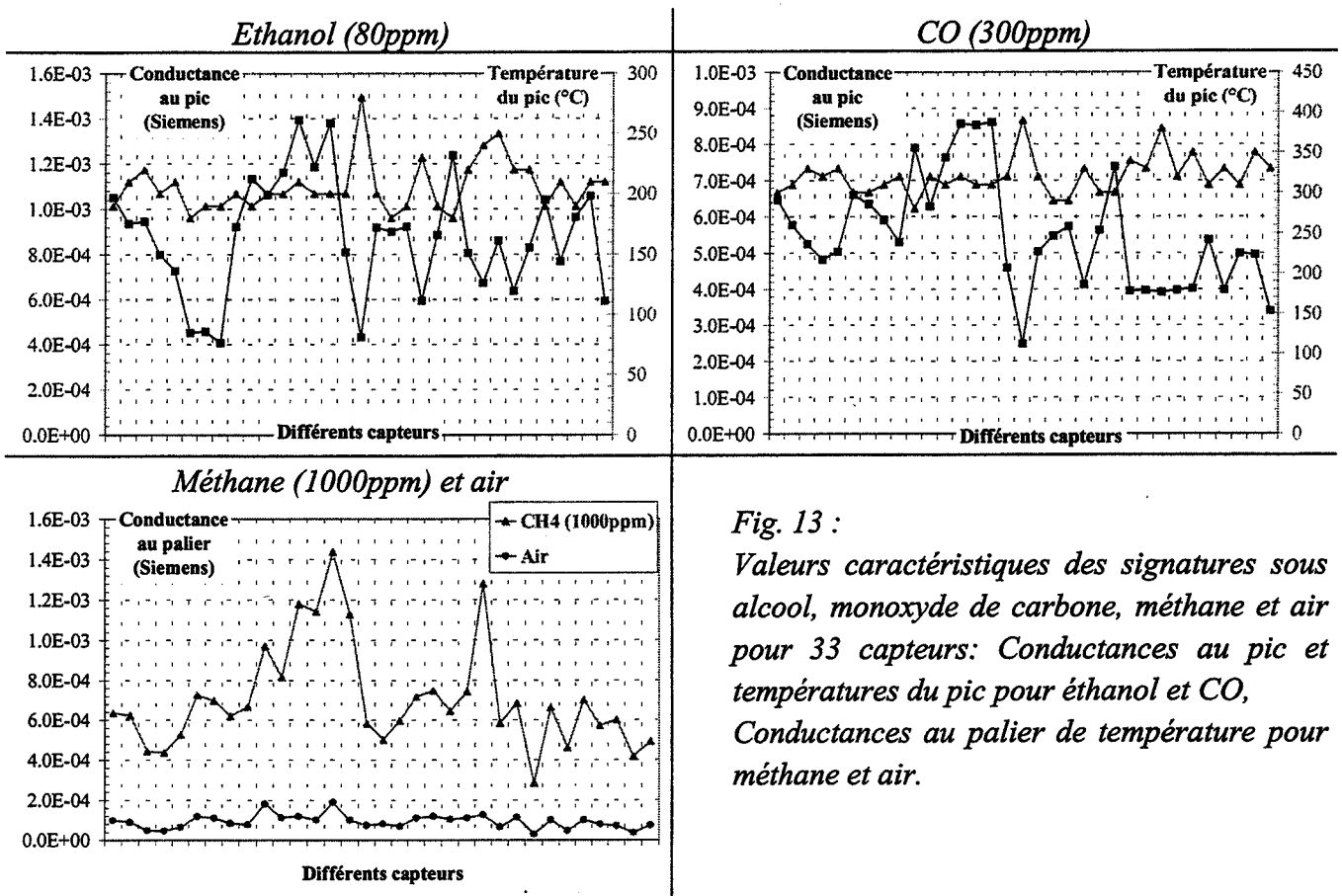


Fig. 13 :

Valeurs caractéristiques des signatures sous alcool, monoxyde de carbone, méthane et air pour 33 capteurs: Conductances au pic et températures du pic pour éthanol et CO, Conductances au palier de température pour méthane et air.

Le critère de reproductibilité doit être représentatif des différences entre les capteurs. L'observation des différents graphiques (fig.13) nous montre que la connaissance de tous les points caractéristiques des signatures n'est pas nécessaire à l'établissement d'un degré de reproductibilité. La conductance sous air au palier de température présente en effet peu de différence selon chaque capteur. D'autre part, il semble que les courbes de la conductance au pic sous éthanol et sous CO soient superposables avec celui de la conductance sous méthane au palier de température, c'est à dire que s'il existe des différences entre deux capteurs sous éthanol, il en sera de même sous CO et sous méthane. Quant aux températures des pics de conductance sous éthanol et sous CO, elles varient relativement moins que les valeurs de conductances.

Comme il est plus simple de mesurer la conductance au palier que celle d'un maximum dont la température varie un peu, nous définissons donc la **conductance sous méthane au palier de température** comme un paramètre de reproductibilité des capteurs.

Pour quantifier la dispersion des valeurs, nous avons utilisé l'écart type qui est une mesure de la dispersion par rapport à la moyenne (équ.1).

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum G^2 - (\sum G)^2}{n(n-1)}}$$

Eq. 1

avec n le nombre total de capteurs du même type (33)

G la conductance sous méthane au palier de température.

Il est dans ce cas égal à $2,6 \cdot 10^{-4}$ Siemens, soit 32% par rapport à la moyenne des conductances sous méthane au palier de température pour l'ensemble des capteurs.

Cette valeur de 32% peut paraître élevée. Nous avons vu au chapitre 2 qu'il existait une erreur de répétabilité due à l'influence des conditions expérimentales non maîtrisées (ex. humidité). Il est donc préférable de comparer les conductances des capteurs, mesurées pendant les mêmes expériences. Le nombre "n" de l'équation 1 est alors le nombre de capteurs testés en même temps: $n=1$ à 4. Nous avons effectué avec ces 33 capteurs, 12 expériences dans les mêmes conditions (humidité, temps de descente,...). Nous avons reporté l'écart type pour chacune (tableau 3).

Tableau 3 : Reproductibilité de 33 capteurs testés sur 12 expériences d'après les valeurs de conductance sous méthane (1000 ppm) et mesurée au palier de température.

| N° expérience | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|---------|---------|
| Ecart type (siemens) | 1.1E-04 | 6.4E-05 | 5.4E-05 | 1.5E-04 | 1.5E-04 | 5.1E-05 | 4.7E-05 | - | 6.9E-05 | 1.9E-04 | 6.8E-05 | 5.3E-05 |
| Ecart type /moyenne (%) | 19 | 13 | 8 | 19 | 12 | 9 | 4 | 1 capteur | 11 | 40 | 11 | 12 |

En conclusion, les capteurs à base de microbarreaux de SnO_2 fritté sont assez reproductibles. La valeur de la conductance sous méthane (1000ppm) au palier de température constitue un bon critère quantification de la reproductibilité. Par rapport à la moyenne de ces valeurs obtenues pour 33 capteurs, la dispersion est d'environ 17% (écart type).

4. STABILITE DU CAPTEUR AU COURS DU TEMPS

L'un des inconvénients majeurs bien connus du dioxyde d'étain est sa faible stabilité au cours du temps. Bien que le principe de la détection de gaz fasse appel à des phénomènes d'adsorption parfaitement réversibles, il existe beaucoup de facteurs qui influencent la stabilité. Nous allons illustrer ici leurs effets sur les signatures $G=f(T)$. Nous montrerons ensuite l'évolution dans le temps des capteurs à base de SnO_2 en couches minces et de SnO_2 fritté.

4.1. Sources bibliographiques

Meixner [19] dresse un bilan des nombreuses raisons de la mauvaise stabilité à long terme des oxydes métalliques (étude sur plus de 50 composé pur, binaire ou ternaire). Il établit la liste suivante pour laquelle nous retrouvons la plupart des éléments dans notre étude:

- Modification de la nature de l'oxyde métallique
- Changement de la taille des cristallites
- Réaction irréversible avec un gaz: réduction de l'élément sensible, création d'une surface sulfatée avec le SO_2 ,...
- Réactions avec le substrat.
- Changements dans les métallisations (électrodes, résistance de chauffage). A haute température, le platine crée des gaz oxydants qui détruisent, par exemple, le chauffage du capteur. Cela diminue alors sa température de chauffage et a pour résultat la diminution de la conductance.
- Instabilité des électrodes de contacts
- Interactions avec l'encapsulation du capteur.

Dans le cas du dioxyde d'étain, Nakamura [91] ajoute aussi la notion de réversibilité. Ainsi la chute de résistance au cours du temps (études sur plusieurs années) peut être divisée en deux parties: l'une est réversible, c'est à dire que l'on retrouve la ligne de base après un passage sous air à haute température qui permet de désorber toutes les espèces adsorbées en surface et l'autre partie est irréversible. La première est associée à la décroissance de la chimisorption de l'eau. La seconde semble associée à la diminution de la dispersion du Palladium et au grossissement des grains (fig.14). Cette étude est assez remarquable puisqu'elle montre la croissance des grains de SnO_2 sur trois années de fonctionnement. La taille des cristallites croît de quatre à huit fois.

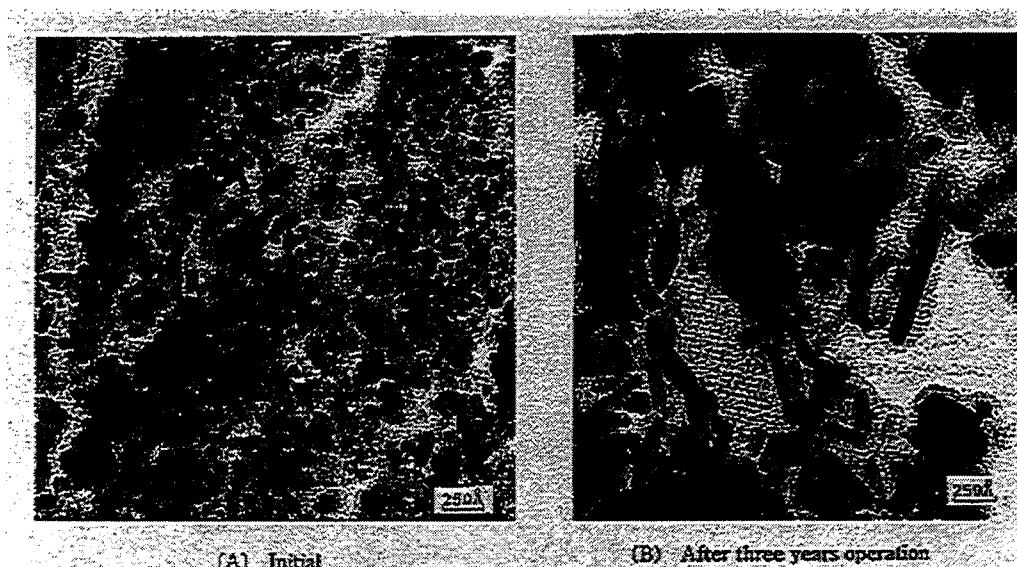


Fig.14: Croissance des grains de SnO_2 au bout de trois années de fonctionnement (b).. (a) au temps initial. Image par microscope électronique à transmission [91].

Comme nous l'avons précisé au chapitre précédent, la dérive au cours du temps est notamment liée à l'humidité. Les discussions du chapitre précédent sur cette notion sont aussi valables ici. En outre, Matsuura [92] montre à travers des spectres de thermodésorption (TPD) que la désorption d'eau diminue effectivement au cours du temps pour un capteur en fonctionnement (fig.15). La hauteur du pic caractéristique de la désorption de l'eau vers 500°C a en effet diminué. Plus la température de chauffage du capteur est importante, plus l'effet est important. Il en est de même pour l'oxygène. Cette diminution des pics de désorption révèle une diminution d'espèces en surface du SnO_2 et donc un changement du signal de conductance. Matsuura [92] confirme enfin la réversibilité des phénomènes. Après 30 jours de fonctionnement à 450°C , le capteur laissé sous air humide à 50°C retrouve le niveau initial au bout de 70 jours.

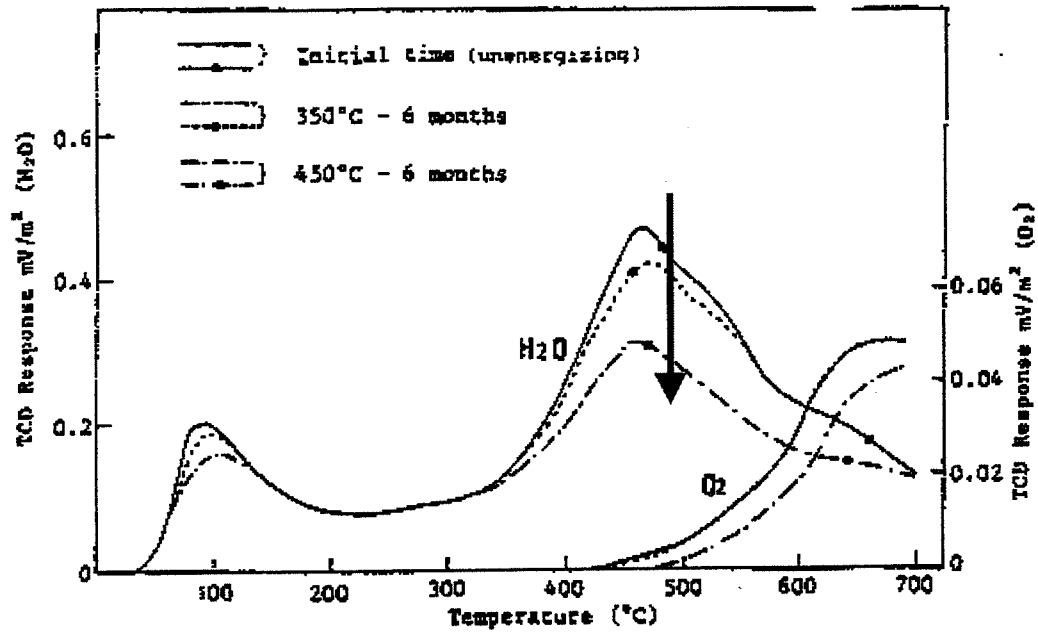


Fig.15: Influence du fonctionnement du capteur sur les spectres de thermodésorption de H_2O et O_2 [92]

4.2. Influence de l'humidité

Nous avons effectué des cycles sous chaque gaz. Le premier jour, nous avons utilisé des gaz secs, le second des gaz humides (humidité relative entre 20% et 30%) et le troisième jour de nouveau des gaz secs (fig.16).

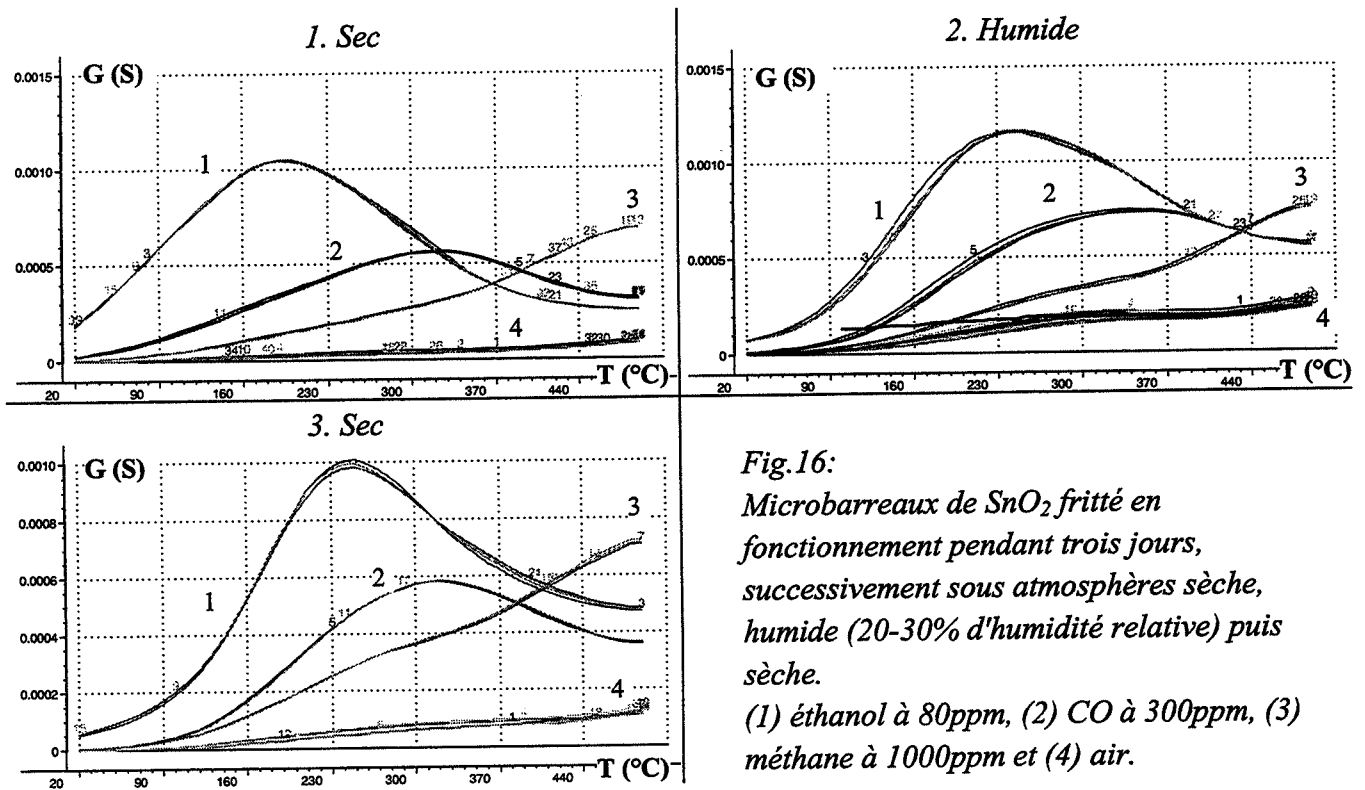


Fig.16:
Microbarreaux de SnO_2 fritté en fonctionnement pendant trois jours, successivement sous atmosphères sèche, humide (20-30% d'humidité relative) puis sèche.
(1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air.

En tenant compte des différences d'échelles, nous observons une augmentation générale des signatures sous atmosphère humide par rapport à celles sous gaz sec. Cet effet est réversible en

accord avec la littérature pour tous les gaz. Nous retrouvons au troisième jour, les mêmes niveaux de conductances que ceux du premier.

La stabilité est donc liée à la notion d'humidité mais son effet semble parfaitement réversible. Ce résultat est assez remarquable et se distingue d'une grande partie de travaux sur les capteurs SnO_2 qui montrent plutôt généralement des évolutions quasiment irréversibles dans le temps avec l'humidité. Cela est peut être dû à la qualité particulière de ce type de capteur à base de SnO_2 fritté. Cependant, il faut souligner que des résultats très proches ont été obtenus avec nos capteurs couches minces.

4.3. Influence du cycle de chauffage

Nous avons testé pendant 16 jours et sous air sec, plusieurs capteurs d'un même lot (SnO_2 en couches minces déposées directement sur l'alumine d'un substrat "bâton"). Un groupe a subi des cycles de chauffage (30 min. à 490°C , 5 min. arrêt), un autre est maintenu en isotherme à 490°C (fig.17). Compte tenu des variations de conductances journalières (chapitre 2), nous constatons que les niveaux de conductances ont augmenté dans les mêmes proportions pour les deux groupes de capteurs.

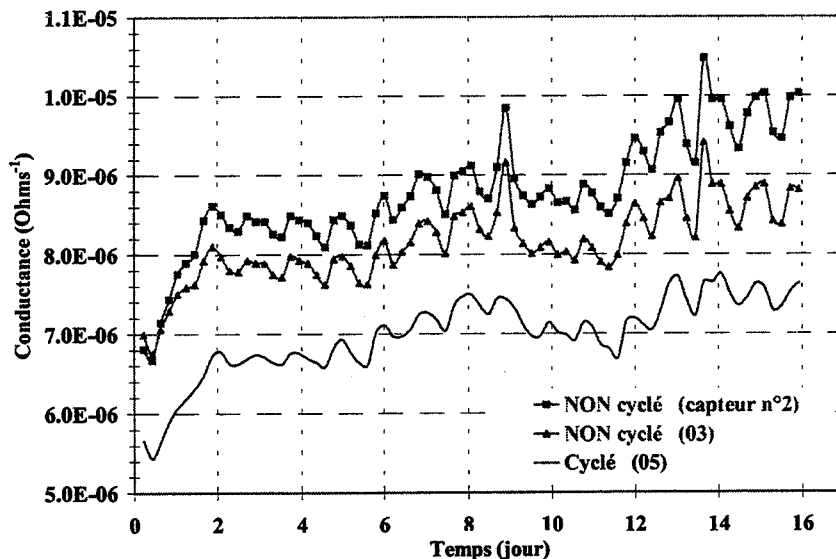


Fig.17: SnO_2 en couches minces : effet du cyclage thermique sur l'évolution des capteurs.

Par contre, si nous comparons les évolutions des signatures avant et après ces vieillissements, nous constatons des différences entre les capteurs ayant subi un cycle de température et ceux maintenus en isotherme (fig.18). Les courbes sous air, CO ou méthane semblent relativement stables mais celles sous éthanol montrent en effet une évolution différente du maximum de la courbe. L'évolution du pic semble linéaire pour les capteurs maintenus à température constante. Avant le vieillissement, le pic augmente en se décalant vers les hautes températures. Après le vieillissement, il diminue en se décalant vers les basses températures selon une même droite que celle tracée avant le vieillissement. Pour les capteurs ayant vieillis en cycle thermique, il semble exister une discontinuité : les évolutions du pic avant et après ne suivent pas une même droite.

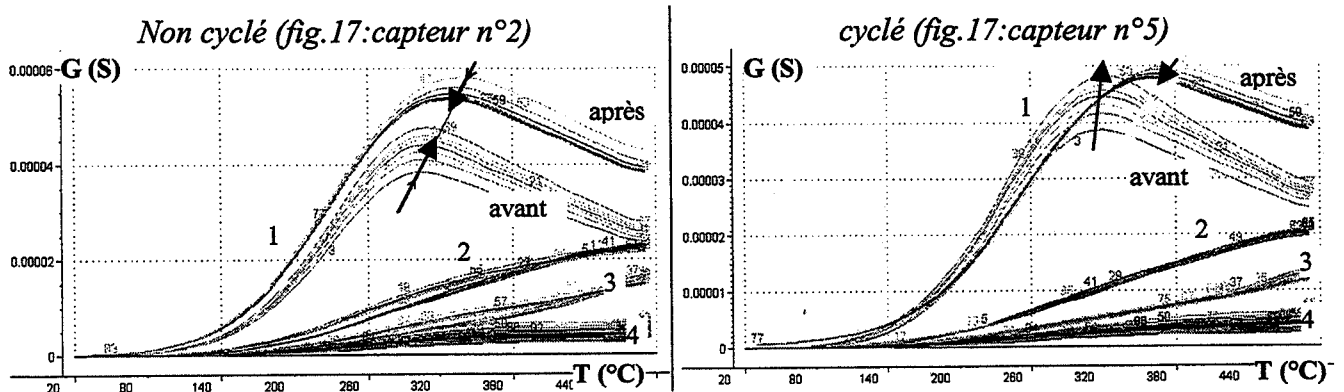


Fig.18: Signatures des gaz pendant un jour, avant et après ce vieillissement artificiel de 16 jours (cyclage thermique ou isotherme). (1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air

Une explication possible est que le vieillissement en isotherme à une température identique à celle du palier qui précède chaque descente en température, est finalement un mode de fonctionnement identique à celui de capteurs subissant un temps de palier plus long avant la descente en température. Les phénomènes de désorption mis en jeu pendant le palier de température pour retrouver la ligne de base sous air sont les mêmes que ceux d'un capteur resté en isotherme. Quant au vieillissement par des cycles thermiques, il est probable qu'il crée lors des changements rapides de températures des contraintes thermiques qui peuvent modifier la microstructure du matériau et donc les mécanismes d'interaction gaz- solide mais aussi les contacts électriques (interface métal- semiconducteur).

Les capteurs vieillissent donc plus vite en cycles thermiques qu'en isotherme sous air sec.

Par contre, le problème de la réversibilité du signal est différent pour les gaz purs (alcool, CO, méthane). En effet, comme l'illustre la figure 19, la réversibilité du signal dépend de la température du capteur en isotherme. Si sa température est trop basse, le temps de désorption sera long et la conductance retrouvera très lentement le niveau initial sous air. C'est le cas d'un capteur avec du SnO_2 en couche mince qui ne retrouve pas son niveau initial après 2h de passage sous air à 350°C. Par contre, un temps de 30 min sous air après chaque passage sous gaz est suffisant à 450°C pour obtenir un signal stable. Pour des capteurs avec du SnO_2 fritté, un temps de 2 h à 350°C et de 30min à 450°C suffisent pour retrouver la ligne de base.

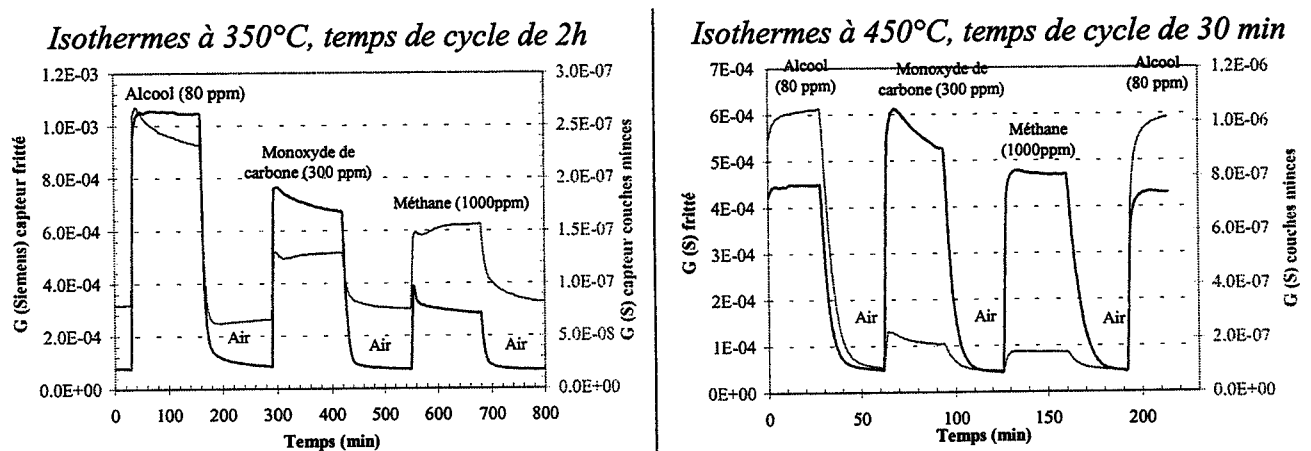


Fig.19: Capteurs fritté et couche mince de SnO_2 en isotherme. Différentes injections de gaz

En conclusion, des capteurs maintenus en isotherme sont plus stables que des capteurs qui fonctionnent en cycle thermique à condition d'être à une température de fonctionnement assez élevée pour permettre la réversibilité des mécanismes d'adsorption et de désorption.

4.4. Evolutions des capteurs avec des couches minces de SnO_2

Comme nous l'avons déjà précisé dans ce chapitre, les signatures du SnO_2 obtenu par évaporation réactive diffèrent selon le type de substrat utilisé. Outre, cette différence d'allure, il existe aussi une influence sur l'évolution du capteur au cours du temps. Nous constatons qu'à l'image de la figure 20, les évolutions des signatures diffèrent selon le type de substrat utilisé. Après 36 jours de fonctionnement (cycles gaz/air, cycles thermiques), le capteur "bouteille" a perdu le pic sous alcool et le maximum sous monoxyde de carbone. Les allures des courbes ne sont alors plus caractéristiques de chaque gaz. Par contre, le capteur "bâton" conserve encore un pic sous éthanol mais la signature sous CO n'a plus de maximum et ressemble à celle sous méthane. Cette évolution illustre bien la difficulté d'utiliser de tels capteurs couches minces pour l'analyse multivariables.

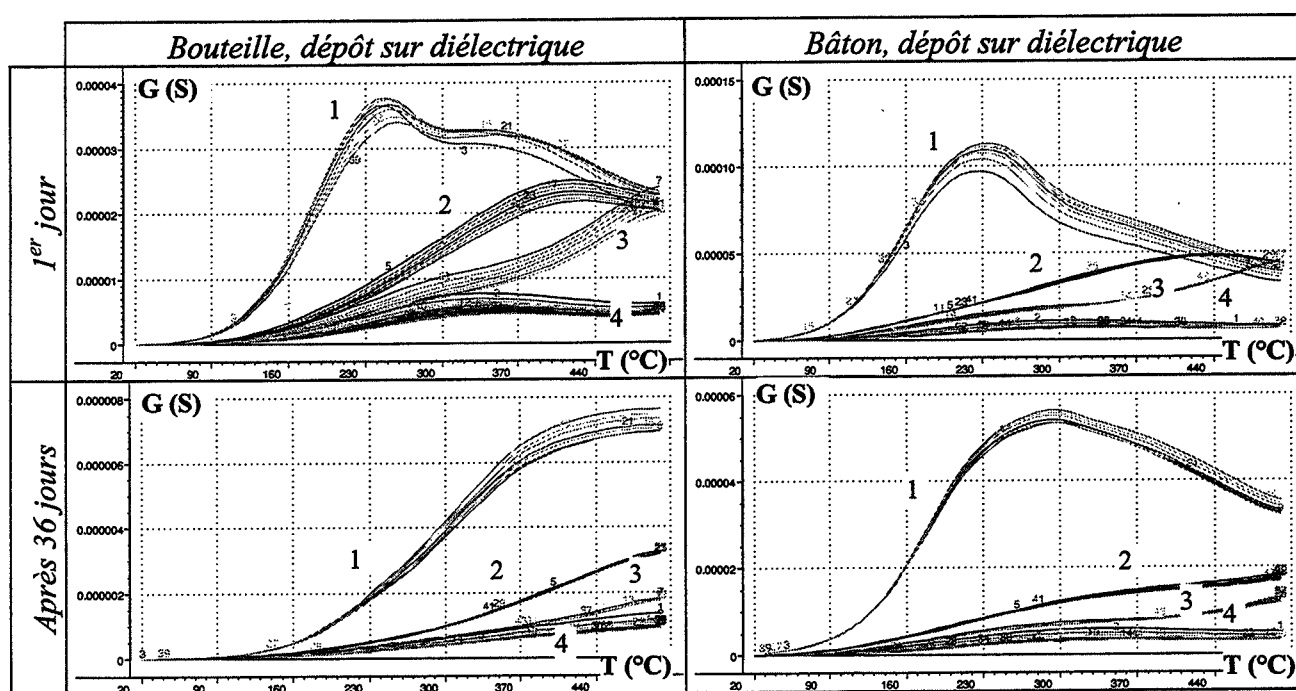


Fig.20: Evolutions comparées de couches minces de SnO_2 sur différents substrats.

(1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air

L'utilisation de la technologie du SnO_2 en couches minces ne permet donc pas d'améliorer la stabilité des capteurs. Comme les capteurs frittés, ils sont dépendant des conditions d'humidité et du mode de fonctionnement. Leurs signatures sont peu stables: les niveaux de conductances diminuent et les allures des courbes tendent à se ressembler, ce qui n'est pas le cas avec des capteurs à base de SnO_2 fritté avec une couche d'or "organométallique" comme nous allons le montrer.

4.5. Evolution des capteurs à base de SnO_2 fritté (or "organométallique")

Nous avons suivi l'évolution de 40 capteurs réalisés selon la même procédure (chapitre 1). Nous en présenterons les principales caractéristiques à savoir la durée de vie de ces prototypes et l'évolution des signatures sous différents gaz.

L'inconvénient par rapport à des couches minces est que l'élément sensible est maintenu mécaniquement par la pâte d'or sur le substrat. Cette liaison est relativement fragile et c'était l'un des points faibles de la technologie précédente du SnO_2 fritté avec des plots d'or et de platine

[88]. Il nous a donc paru intéressant de dresser un bilan du taux de pertes des capteurs fritté (fig.21).

Nous pouvons ainsi visualiser le nombre de capteurs qui cassent après un certain nombre de jours de fonctionnement. Ce graphique nous montre par exemple que 5 capteurs ont cassé au bout de 35 jours, 24 sur 40 sont cassés ou présentent des courbes dégénérées (sans distinction des allures selon les gaz). Au bout de 70 jours, 9 capteurs sont encore disponibles ce qui sera suffisant pour réaliser l'ensemble des modélisations (chapitre 4).

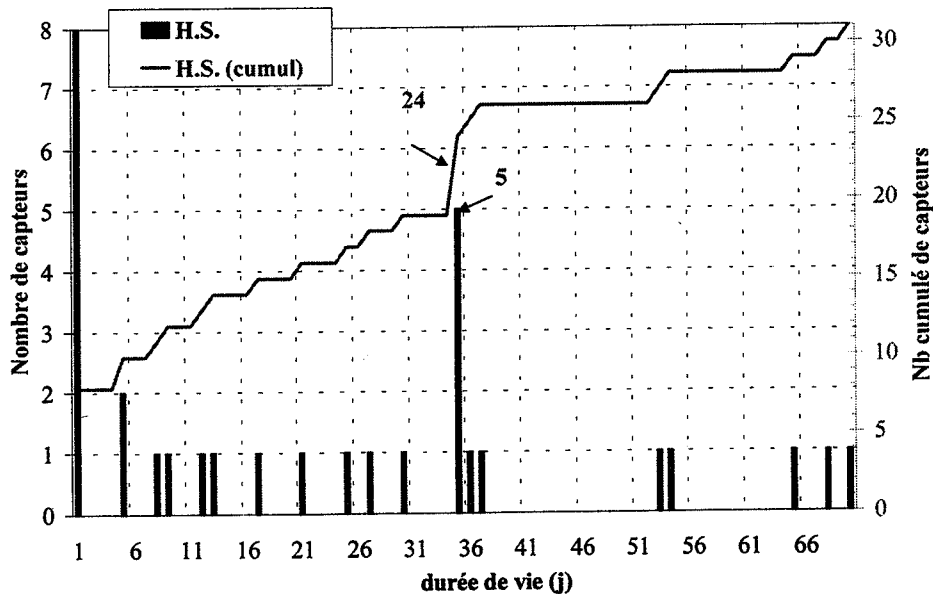
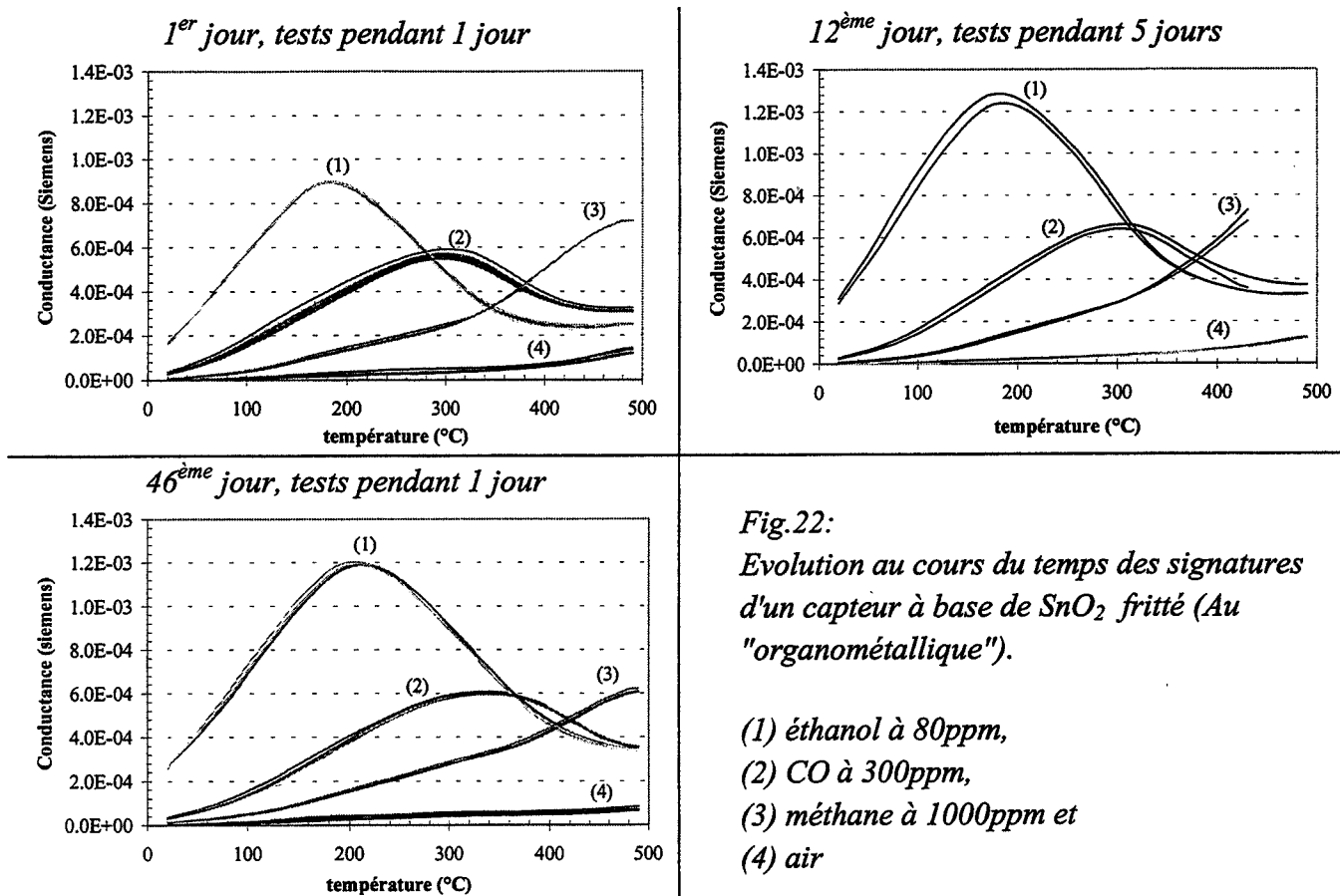


Fig.21: Durée de fonctionnement des capteurs micro- fritté (Au "organométallique").

L'expérience montre en outre qu'il n'existe pas d'évolution des signatures vers des courbes "dégénérées" comme nous l'avons observé pour les couches minces. Soit les capteurs présentent dès le premier jour ce type de comportement, soit ils conservent des allures distinctes jusqu'au bout. La destruction du capteur est alors souvent due à une destruction de la résistance de chauffage du substrat par une surtension ou à la désolidarisation du barreau fritté avec le substrat lors d'un choc.

Une illustration de la stabilité des signatures obtenues avec un capteur fritté est présentée à la figure 22 (étude complète en annexe E). Dès le premier jour de tests, les signatures sont distinctes pour chaque gaz, avec un pic vers 200°C sous éthanol, un maximum sous CO vers 310°C, une courbe croissante sous méthane avec un épaulement vers 350-400°C. Ces caractéristiques sont stables à court terme, pour la durée d'une expérience de modélisation (tests pendant 5 jours après 12 jours de tests) mais aussi à long terme. Le niveau des conductances n'a en effet pas évolué entre le 12^{ème} et le 46^{ème} jour.



Une autre expérience avec un autre capteur nous montre que cette **stabilité peut être encore valable après 70 jours** de tests. Les signatures **présentent toujours des allures distinctes** selon chaque gaz et les courbes ont peu évolué à part celle de l'alcool pour laquelle la conductance à haute température a augmenté légèrement (fig.23).

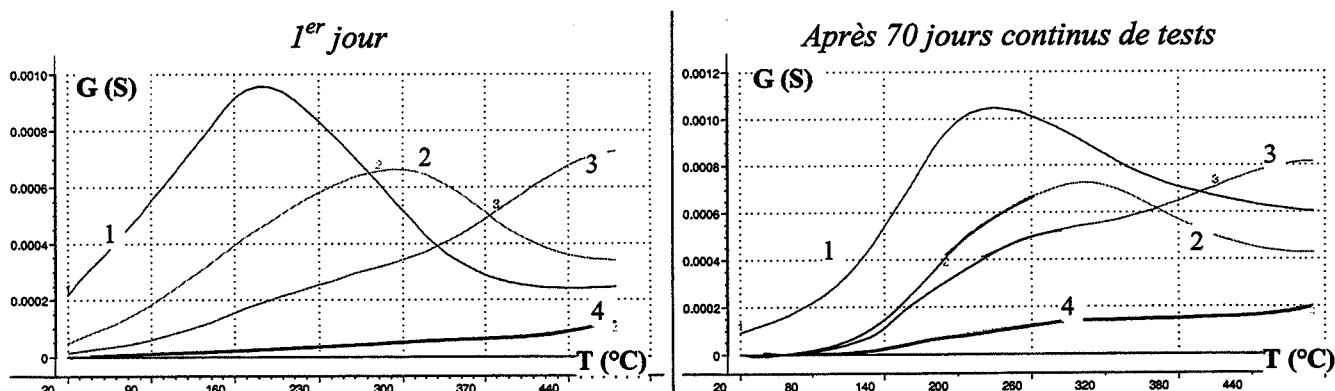


Fig.23: Microbarreau de SnO_2 fritté. (1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air.

L'observation de ces deux figures nous permet de conclure sur l'évolution des capteurs microfritté (Au "organométallique"):

- Les allures des courbes restent distinctes au cours du temps.
- La stabilité est atteinte pour chaque expérience, ce qui explique les bons résultats obtenus par analyse multivariées sur ce type de capteurs.
- Le capteur est stable après 10 jours.

5. CONCLUSIONS

Nous avons réalisé de nombreux capteurs, près de 200 au total, en vu d'obtenir des **signaux reproductibles et stables**. L'étude de faisabilité menée en DEA [37] a aussi révélé la nécessité d'avoir une **certaine sélectivité**, à savoir des signatures $G=f(T)$ distinctes pour chaque gaz.

En parallèle de capteurs à base de micro- barreaux de SnO_2 fritté, nous avons mené une étude de capteurs avec des couches minces de SnO_2 obtenues par évaporation réactive dans le but d'améliorer la reproductibilité, la stabilité et la sélectivité en permettant l'addition de "couche – filtre". Nous avons pu déterminer des conditions optimales de dépôt et améliorer la sélectivité par l'ajout d'une couche de platine. Toutefois, les influences prépondérantes des types de substrats chauffants sur les signatures, la moyenne reproductibilité et surtout la faible stabilité nous ont fait abandonner cette technique. Après un temps plus ou moins long de fonctionnement selon les caractéristiques du capteur, il n'existait effectivement plus de distinction des allures des courbes sous monoxyde de carbone (300ppm) et sous méthane (1000ppm). Il existait alors un ou plusieurs cas de concentrations où les signatures auraient été les mêmes, rendant inefficace toute tentative de modélisation.

La technologie que nous avons sélectionnée pour réaliser l'essentiel de nos résultats de modélisation, consiste en la réalisation de capteur à base de micro barreaux fritté de SnO_2 pur, avec des couches épaisses sérigraphiées en or "organométallique".

Nous avons ainsi réalisé une quarantaine de capteurs de ce type, nous permettant d'établir les caractéristiques de tels dispositifs. Nous avons défini un critère de reproductibilité utilisant la valeur de conductance à 480°C sous méthane (1000ppm), qui semble suffisant dans le cadre de notre étude. Ce type de capteur conserve des allures de courbes $G=f(T)$ différentes selon chaque gaz. Le seul inconvénient qui subsiste, est celui de la dérive du signal au cours du temps. Une étude montre que les signaux sont stables après une dizaine de jour, compte tenu des fluctuations extérieures non maîtrisées. Toutefois, en prenant les précautions nécessaires à la réalisation d'étalonnage et de prédiction à moyen terme, ce type de capteurs nous permettra de comparer au chapitre 4, les différentes méthodes de modélisation.

CHAPITRE 4

MODELISATIONS POUR LA DETERMINATION QUANTITATIVE DES CONCENTRATIONS DE GAZ A PARTIR DES MESURES DE CONDUCTANCES ELECTRIQUES $G=F(T)$

Les précédents chapitres 2 et 3 ont présenté les moyens expérimentaux (bancs, capteurs) utilisés pour obtenir les signaux nécessaires à la réalisation de modèles. Ce chapitre expose la détermination quantitative des concentrations de gaz à partir de l'exploitation de ces signaux. Il s'appuie, sauf mention contraire sur les résultats obtenus à partir de microcapteurs de dioxyde d'étain fritté avec couche d'or "organométallique".

Après une caractérisation mathématique de la relation entre les conductances électriques à différentes températures et les concentrations des gaz (éthanol, monoxyde de carbone et méthane), nous essaierons dans un premier temps de décrire ces relations par un modèle de connaissance. Nous exposerons plus longuement les résultats d'analyse multivariées.

1. CARACTERISATIONS MATHEMATIQUES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX $G=F(T,C)$

La conductance électrique du capteur est liée à deux paramètres indépendants : la température de celui-ci et la nature de son environnement gazeux (nature et quantité des composants). Sous une forme générale, nous avons défini la relation suivante (éq.1).

$$\left(G_{T_1}, \dots, G_{T_k} \right) = F \left(C_{gaz_1}, \dots, C_{gaz_j} \right) \quad \text{Eq.1}$$

Où G_{T_k} la conductance électrique à la $k^{\text{ème}}$ température

C_{gaz_j} la concentration du $j^{\text{ème}}$ gaz

Jusqu'à présent, nous avons présenté principalement des courbes de conductance en fonction de la température pour des concentrations constantes: 80ppm pour l'éthanol, 300 ppm pour le monoxyde de carbone et 1000ppm pour le méthane. Nous allons maintenant étudier l'influence des concentrations de ces différents gaz sur les signatures de capteurs.

1.1. Description générale des courbes $G=f(T,C)$

La réponse du type de capteur que nous avons sélectionné au chapitre précédent présente des courbes aux allures caractéristiques selon les gaz (fig.1).

A concentration constante, la conductance en fonction de la température passe par un maximum pour un capteur sous éthanol ou monoxyde de carbone. Quant au signal sous méthane, il ne présente pas de maximum. Vincent [14] montre que sous méthane, le pic de conductance apparaît à haute température, vers 700°C environ. Au delà de cette température, le méthane s'oxyde en dioxyde de carbone avec un taux de conversion proche de 100%. Nous pouvons par contre remarquer un point d'inflexion vers 350°C.

En augmentant, la concentration de gaz (fig.1), nous constatons que l'ensemble de la courbe sous éthanol ou monoxyde de carbone augmente. Le pic se décale un peu vers les hautes températures, rendant impossible la déduction par homothétie d'une courbe par rapport à une autre.

1.2. Non linéarité de $G=f(T,C)$

Une fonction multivariées est multilinéaire si elle est linéaire selon chaque composant et s'il y a additivité dans le cas de mélange. A cette notion, nous pouvons aussi associer les effets de mélanges, c'est à dire en considérant les effets de deux composants différents. Sur ce principe, nous allons étudié les effets d'un seul gaz puis de mélanges.

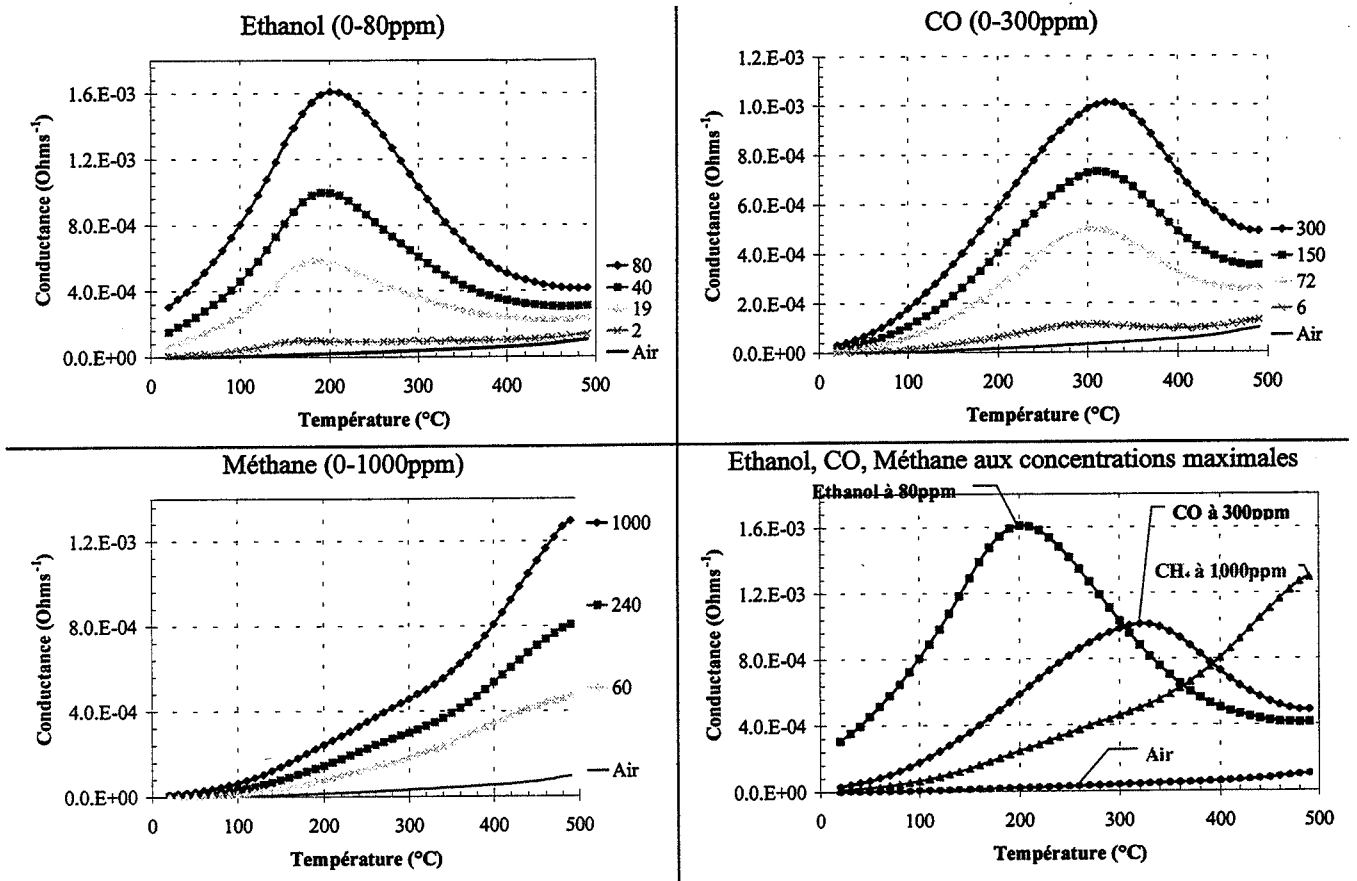


Fig.1: Conductance fonction de la température pour différentes concentrations de gaz (ppm).

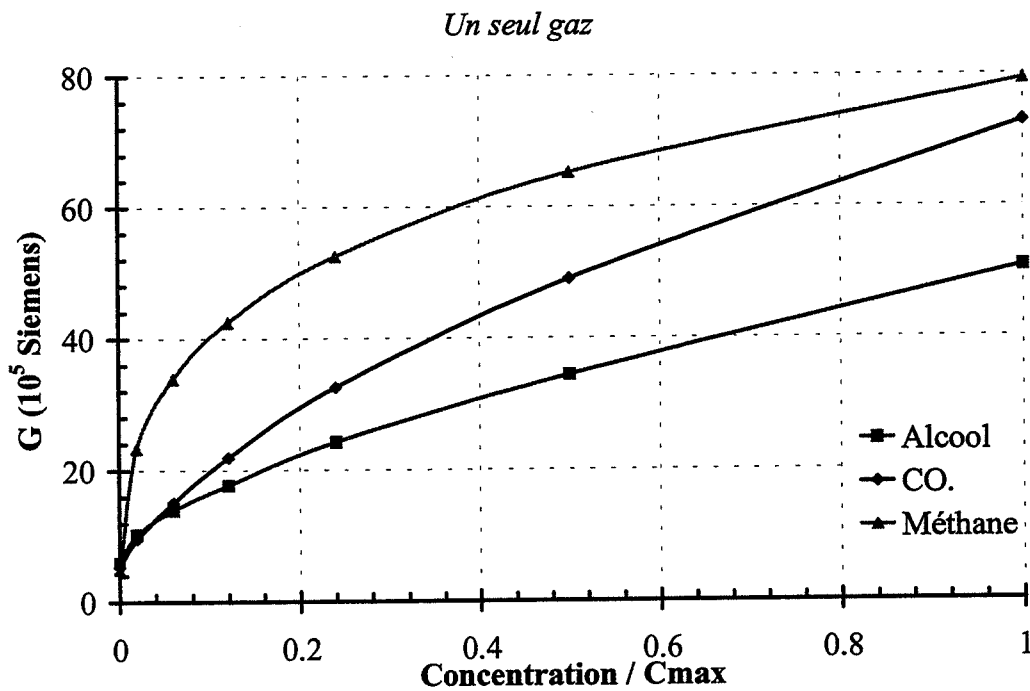


Fig.2 : Conductance ($10^5 \Omega^{-1}$) à 400°C en fonction de la concentration relative (Concentration/Concentration maximale de chaque gaz).

1.2.1. Un seul gaz

L'effet non linéaire est révélé pour chaque courbe de conductance en isotherme $G=f(C)$, dans le cas d'un gaz pur (fig.2) ou en présence d'autre gaz (un constituant à une concentration fixée, l'autre à concentration variable). La figure 2 est présentée en fonction de la concentration normalisée (concentration rapportée à la concentration maximale de chaque gaz) afin de permettre une comparaison rapide entre chaque gaz.

Les résultats sont reproductibles d'un capteur à l'autre et même dans le cas de dioxyde d'étain en couche mince (à un ordre de grandeur près). Aussi pouvons nous conclure sans équivoque que cette relation à température constante, de conductance fonction de la concentration est non-linéaire.

1.2.2. Effets de mélange

L'intérêt de l'analyse multivariées réside principalement dans l'étude de mélanges de gaz. Or il existe aussi dans ce cas une autre cause de non linéarité : la non additivité des signaux. La question est de savoir si la conductance $G_{\text{mélange}}$ pour un mélange de deux gaz aux concentrations respectives C_1 et C_2 , est égale à la somme des conductances G_1 et G_2 obtenues pour chaque concentration.

Cette non additivité peut tout d'abord traduire la concurrence des sites d'adsorption. En effet, si deux gaz s'adsorbent sur deux sites différents, sans atteindre la saturation, l'effet de l'un s'ajoutera à celui de l'autre. D'un point de vue électrique et dans l'hypothèse de montage en parallèle, les conductances s'ajoutent. Mais s'ils agissent sur le même site et que nous sommes proche de la saturation, il y a compétition des réactions et par conséquent non additivité.

La non additivité peut aussi refléter un autre type de mécanisme que nous utiliserons plus loin dans les modèles dits de connaissance. L'apport de charge électrique dû à la présence d'un gaz peut en effet modifier les phénomènes électriques relatif à un second gaz, notamment la recombinaison de charges.

Pour mettre en évidence les effets de non additivité, nous avons comparé la conductance d'un mélange aux conductances des gaz purs. Afin d'éviter toute influence parasite liée au banc de test et à son environnement (chapitre 2), nous avons procédé sous atmosphère sèche (humidité relative inférieure à 5%) et la circulation de chaque mélange a suivi celle des deux gaz "purs" concernés. Nous avons de plus retranché la composante commune G_{air} , conductance sous air pur. **Nous comparerons par la suite : $\{G_{\text{mélange}} - G_{\text{air}}\}$ et $\{(G_1 - G_{1\text{air}}) + (G_2 - G_{2\text{air}})\}$** (fig.3, 4).

Dans le cas de mélanges ternaires, nous avons suivi le même principe. Quelque soit le type de mélange, la somme des conductances est généralement supérieure à la conductance du mélange de deux gaz (eq.2). Ceci montre l'effet non additif qui semble d'ailleurs s'amplifier avec l'augmentation des concentrations (fig.3).

$$G_X + G_Y > G_{\text{mélange}(X+Y)} \quad \text{Eq.2}$$

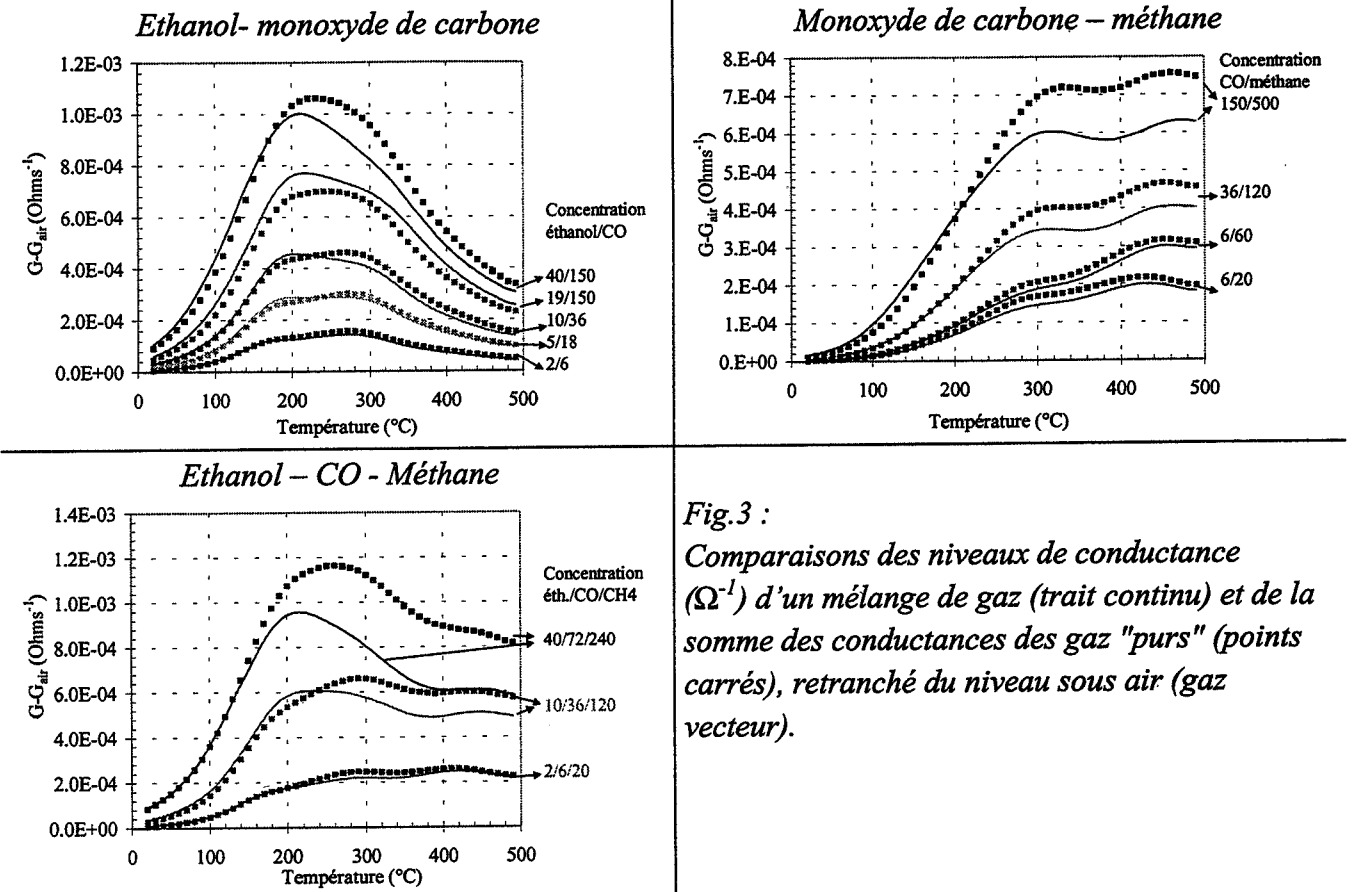


Fig.3 : Comparaisons des niveaux de conductance (Ω^{-1}) d'un mélange de gaz (trait continu) et de la somme des conductances des gaz "purs" (points carrés), retranché du niveau sous air (gaz vecteur).

La somme des conductances est supérieure à la conductance du mélange dans le cas du monoxyde de carbone avec le méthane (équ.2). Par contre, lorsque l'éthanol est l'un des composants, nous observons un effet de **promotion** pour les concentrations moyennes, c'est à dire celles du milieu de la gamme de chaque gaz (équ.3).

$$G_{\text{éthanol}} + G_{\text{(méthane ou CO)}} < G_{\text{mélange}}$$

Eq.3

L'effet disparaît sous atmosphère humide (humidité relative de 60 à 85%) (fig.4). Sans avoir pu la vérifier, nous avons émis l'hypothèse d'une sensibilisation de la surface du dioxyde d'étain qui permettrait une plus grande adsorption des autres gaz.

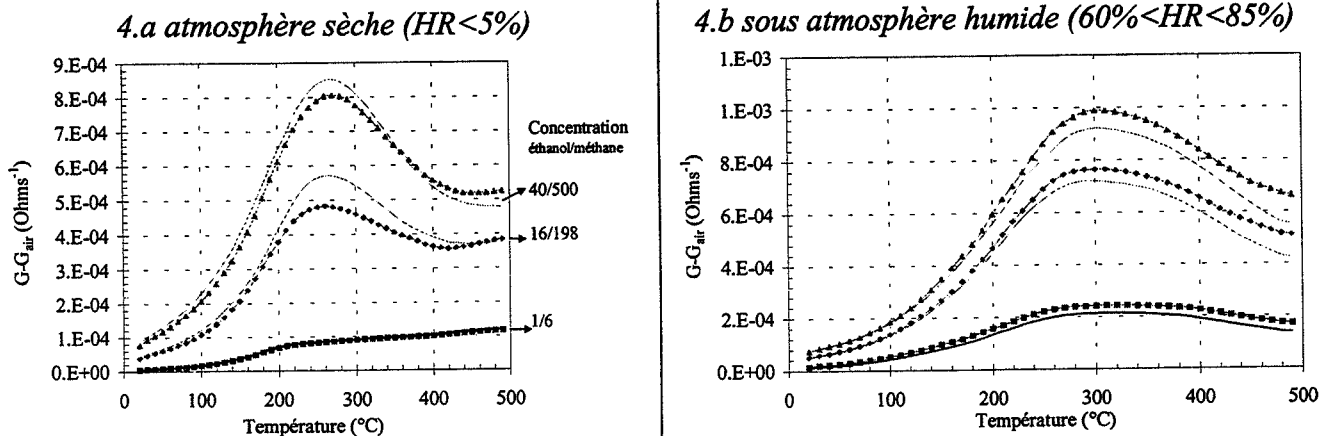


Fig.4: Effet de promotion de l'éthanol (mélanges d'éthanol-méthane): mélanges de gaz (-) et somme des conductances des gaz "purs" (♦)

Cette étude mathématique de la conductance du capteur à différentes températures, nous montre la difficulté de déterminer les concentrations à partir de ces valeurs. La relation conductance-concentration n'est effectivement pas linéaire ni pour un gaz seul et ni pour un mélange de gaz.

2. MODELES DE CONNAISSANCE

Une étude plus approfondie sur l'allure des courbes de conductance en fonction de la température $G=f(T)$ et de celles en fonction de la concentration $G=f(C)$, va nous permettre d'établir maintenant un modèle dit de **connaissance**, en émettant des hypothèses sur les mécanismes réactionnels. Outre l'envie légitime lors de toute démarche scientifique, d'essayer de comprendre les processus mis en jeu, la conception des modèles de connaissance nous permettra par la suite d'établir un pré- traitement adapté.

La réalisation de modèles de connaissance est historiquement la première méthode employée pour déterminer la concentration à partir des valeurs de conductances. Göpel [10] recense une vingtaine de modèles établis principalement depuis les années 1980. Il apparaît alors évident qu'un modèle universel serait très complexe. Les études sont en effet souvent empiriques, basées sur des hypothèses physico-chimiques. Elles sont souvent limitées à quelques gaz et à de rares mélanges bien définis. Les conditions d'obtention du capteur ainsi que celles de la mesure de conductance sont alors essentielles.

Il n'est pas de notre propos de confirmer ou de déterminer les limites de tous ces modèles appliqués à nos propres capteurs et conditions de mesure. Toutefois, il nous a paru intéressant d'exposer un exemple de chaque démarche pour justifier l'emploi important des récentes techniques d'analyse multivariées qui constitue l'essentiel de notre démarche.

2.1. Modèle de type puissance

2.1.1. Modèle de Clifford et Tuma [9]

Clifford et Tuma [9] ont basé leurs expériences sur les mesures à l'état stationnaire de capteurs fabriqué par la société Figaro. Ils ont ainsi établi des relations empiriques entre la résistance du capteur, la concentration du gaz environnant et la température de fonctionnement du capteur: azote et argon, oxygène (O_2) dans l'azote, le méthane (CH_4) dans l'air, l'humidité (H_2O), l'hydrogène (H_2) dans l'air ou l'oxygène, le monoxyde de carbone (CO) dans l'air, mélange O_2 , H_2O , CO et CH_4 , mélange de H_2 et CH_4 .

Nous pouvons en extraire une équation généralisée à plusieurs gaz sous la forme suivante [93]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} \propto \left(1 + \sum_i k_i C_i^{n_i} \right)^\beta \quad \text{Eq. 4}$$

avec σ la conductance sous gaz

σ_o la conductance sous air

C_i la concentration du gaz i

k_i le coefficient de sensibilité au gaz i

n_i entier

β paramètre caractéristique du capteur et dépendant principalement de la température.

Dans le cas d'un seul gaz, l'équation 4 peut être développée au premier ordre car les concentrations utilisées sont très faibles.

$$\sigma = \sigma_o + a C^n \quad \text{Eq.5}$$

Cette relation entre conductance électrique et concentration permet d'établir des hypothèses sur les mécanismes réactionnels (eq.5). Elle peut s'interpréter selon la théorie des défauts ponctuels [94]. Selon la valeur de l'exposant " n ", il est possible de remonter à la nature des défauts mis en jeu. Des valeurs de 1/2, 1/3, 1/4 ou 1/6 sont fréquemment rencontrées.

2.1.2. Application sur nos courbes expérimentales $G=f(T,C)$

Dans le cas d'un seul gaz ou de mélanges nous avons déterminé les valeurs des paramètres en ajustant la courbe $G=f(C)$ (ex. fig.5). Il est nécessaire pour cela, de minimiser la somme des carrés des erreurs entre les valeurs expérimentales et celles du modèle. Nous avons utilisé le logiciel "Excel®" et la fonction "solveur" pour y parvenir.

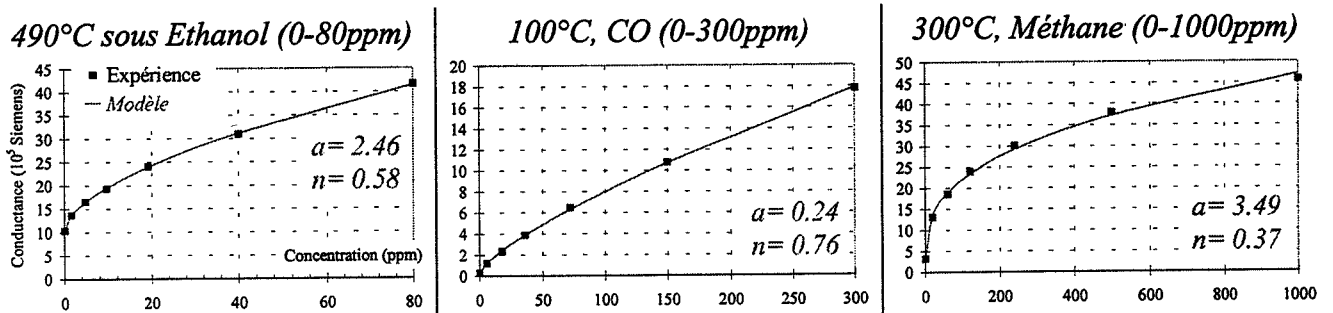
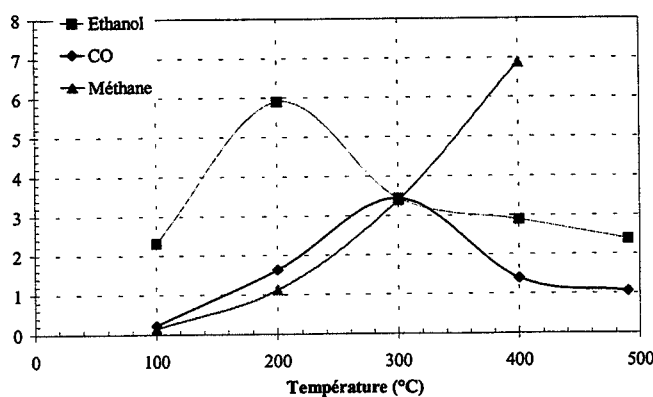


Fig.5: Modélisation de la conductance (10^5 ohms^{-1}) isotherme en fonction de la concentration (ppm) d'un seul gaz. Exemples de trois températures et de trois gaz. Modèle $\sigma = \sigma_o + a C^n$

Dans le cas d'un seul gaz, les valeurs des paramètres " a " et " n " varient selon le gaz et la température (fig.5). L'éthanol et le monoxyde de carbone présentent un comportement similaire, contrairement au méthane. " a " passe par un maximum pour les deux premiers gaz, tandis qu'il est croissant pour le troisième (fig.6). Quant à la valeur de l'exposant n , ses valeurs sont voisines pour l'éthanol et le monoxyde de carbone (entre 0.6 et 0.8) et plus faibles dans le cas du méthane (0.3- 0.5). Nous noterons toutefois que le comportement similaire sous éthanol et sous monoxyde de carbone, semble indiquer des mécanismes proches et différents de ceux qui interviennent sous méthane.

Paramètre a



Exposant n

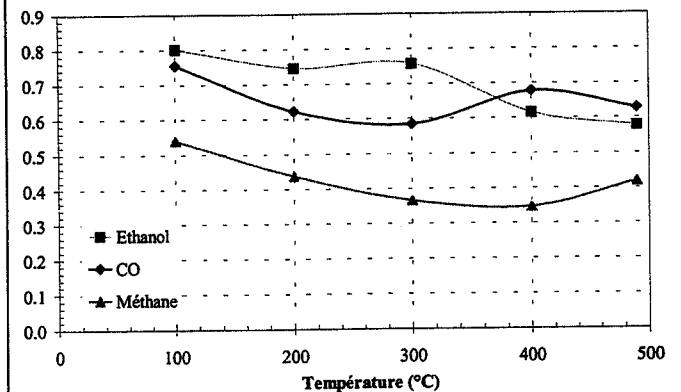


Fig.6 : Variation des paramètres a et n (eq.5) en fonction de la température.

Quant à la modélisation de mélanges binaires selon l'équation 4, le meilleur modèle reste très éloigné de l'expérience, et cela bien que la recherche des meilleurs paramètres se fasse sur 5 variables. En outre, bien que le modèle soit réalisé au mieux pour chaque température, l'écart avec l'expérience augmente avec la température.

Ce procédé de modélisation empirique est ainsi difficilement adaptable à l'obtention des concentrations de mélanges binaires ou ternaires à partir de valeurs de conductances isothermes. L'application de ces modèles semi-empiriques est donc relativement limitée au cas d'un seul gaz ou de mélanges à faible concentration. Tentons maintenant d'élaborer un modèle prenant en compte les comportements physico-chimiques observés.

2.2. Modèle physico-chimique

2.2.1. Présentation du modèle

Les études de thermodésorption et de conductivité en montée de température ont permis à Breuil [11] d'élaborer un modèle pour l'étude de l'éthanol, suggérant des mécanismes de réaction catalytique à la surface du solide (fig.7). Nous l'avons repris et développé pour nos applications. Nous ne présenterons ici que les résultats des calculs détaillés en annexe F.

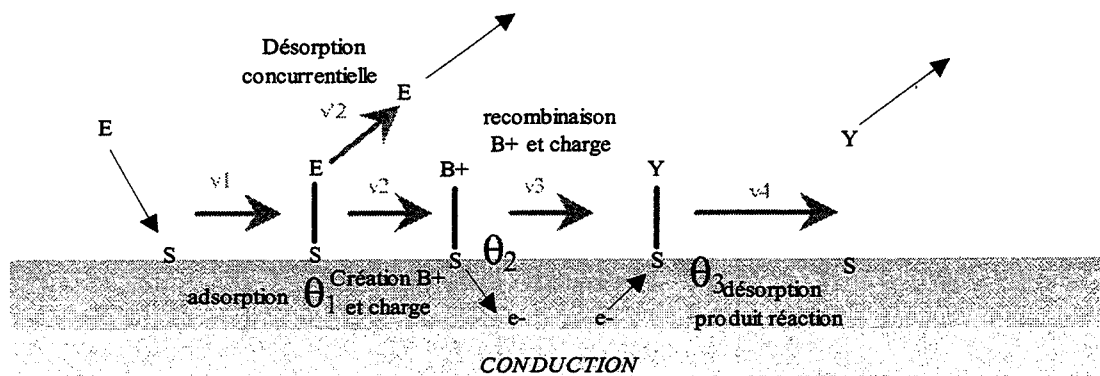


Fig.7: Hypothèse de mécanisme à la surface du SnO_2 (légende annexe F).

Un gaz E, est adsorbé en surface du dioxyde d'étain (fig.7). Deux réactions concurrentielles peuvent avoir lieu: soit il se désorbe, soit il forme un carbocation B^+ et un électron, tous deux de courte durée de vie. L'électron contribue alors à la conductivité du SnO_2 . L'espèce B^+ se recombine pour former une espèce Y qui se désorbe. Par souci de simplification, nous ne montrons pas sur ce schéma, les autres espèces intervenant dans les réactions: O_2 , H_2O .

Nous avons établi un modèle, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, dont celle de l'état stationnaire. Certes, l'étude de l'influence du temps de descente (chapitre 2), nous montrera qu'avec un temps de 5 min, nous ne sommes pas dans une suite d'états stationnaires. Mais notre but étant de déterminer un modèle dans ce mode dynamique, nous ferons toutefois cette approximation qui donnera des résultats corrects. Seule l'interprétation des paramètres obtenus sera à considérer avec précaution.

2.2.2. Etude isotherme d'un seul gaz

Pour l'étude isotherme, nous pouvons considérer différents modèles selon les hypothèses simplificatrices choisies:

- **Modèle A** : dans le cas où le taux de recouvrement est supposé faible, nous retrouvons le modèle précédent (eq.5). L'exposant n est égal à 1 si nous supposons que l'activité des électrons est égal à 1 (cas dit du solvant) et n est égal 1/2 sinon.

$$\sigma = \sigma_o + a C^n \quad \text{Eq.6}$$

- **Modèle B** : dans le cas général (annexe F), nous obtenons:

$$\sigma = \sigma_o + k \left(\frac{C}{\beta + C} \right)^n \quad \text{Eq.7}$$

L'ajustement des paramètres s'effectue comme précédemment selon la méthode des moindres carrés. Deux paramètres sont ajustés pour le modèle A (a et n). Dans le cas du modèle B qui comporte un paramètre supplémentaire, nous avons pu fixer l'exposant n égal à 1 pour l'éthanol et le monoxyde de carbone et à 1/2 pour le méthane (fig.8). Nous avons donc encore un modèle à deux paramètres qui paraît mieux adapté que le modèle A. En fait, les valeurs des coefficients varient selon la température. Aussi retiendrons nous ici qu'il existe encore une certaine similitude entre l'éthanol et le monoxyde de carbone et ceci quelque soit le modèle choisi (A ou B).

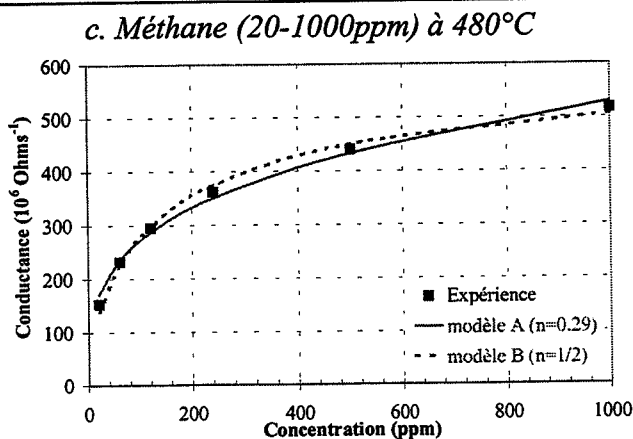
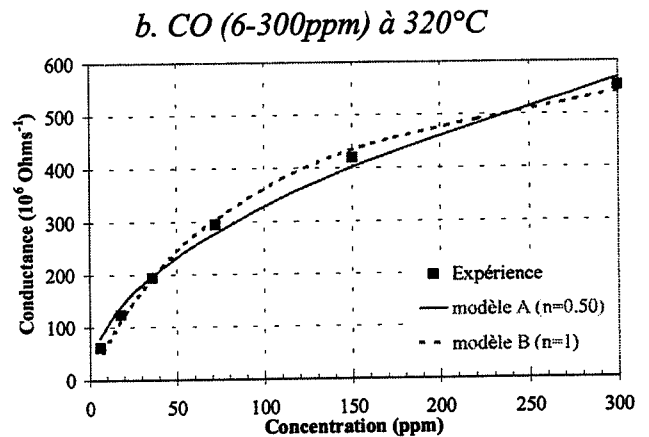
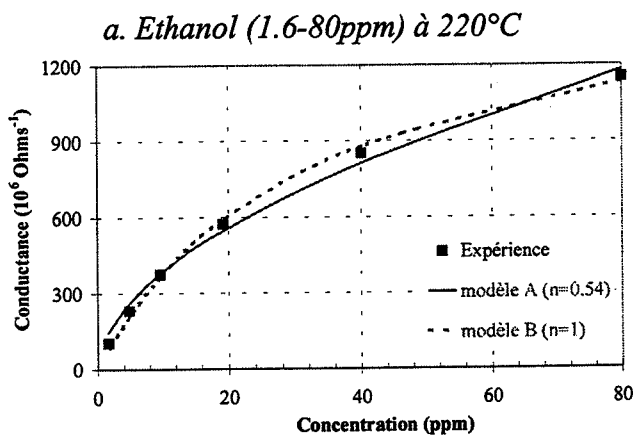


Fig.8:
Comparaison des courbes isothermes,
conductance (10^6 ohms^{-1}) fonction de la
concentration (ppm), modélisées et issues de
l'expérience

2.2.3. Influence de la température avec un seul gaz

Elle intervient dans la définition des constantes cinétiques k_1 , k_a , k'_a qui peuvent s'écrire sous la forme:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad \text{Eq.8}$$

où est k_i^0 le facteur de fréquence et E_i l'énergie d'activation.

Appliquée à la formule générale (Annexe F, relation (2)), il est possible d'obtenir une relation [11] qui passe effectivement par un maximum à pression partielle P constante (équ.9).

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{k_2^0 C \exp\left(\frac{-E_1 - E_a}{RT}\right)}{k_a^0 C \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) + k'_a{}^0 \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right) + k_1^0 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} \right)^n \quad \text{Eq.9}$$

avec E_1, E_a, \dots détaillés en annexe F.

Comme précédemment, l'exposant n peut avoir comme valeur $\frac{1}{2}$ ou 1 selon les hypothèses de départ. Aussi l'intégrerons nous dans la liste des paramètres à ajuster, soit un total de 8 paramètres avec les facteurs de fréquence et les énergies d'activation (fig.9).

Nous avons ajusté tous les paramètres pour des valeurs expérimentales relatives à 6 concentrations (fig.9) et à différentes gammes de températures: 150-500°C pour l'éthanol et le monoxyde de carbone, et seulement 400-500°C pour le méthane. Nous observons en effet pour le méthane, un épaulement entre 180°C et 350°C (fig.9c), probablement dû à une autre réaction et non représentable par ce modèle.

Différents jeux de paramètres permettant d'ajuster plus ou moins bien les courbes expérimentales ont été trouvés. Dans le cas de l'éthanol, ils permettent de se rapprocher de ceux déterminés expérimentalement par Breuil [11].

Nous remarquons ici encore que l'exposant n est deux fois plus faible pour le méthane ($n=0.33$) que pour l'éthanol ($n=0.69$) ou le monoxyde de carbone ($n=0.68$). Des valeurs de n égales à 1 ou $\frac{1}{2}$ permettent aussi d'ajuster le modèle aux points expérimentaux, mais moins bien toutefois.

Ceci montre que nous avons une certaine liberté dans le choix des valeurs des paramètres. D'autres valeurs peuvent notamment convenir tout aussi bien si nous fixons une ou deux d'entre elles, comme par exemple les énergies d'activation (ex. $E_1=0$ ou $E_1=150\text{kJ}$). Le nombre de paramètres est important (8) et il n'est pas trop étonnant d'obtenir un bon ajustement du modèle à la réalité. Ce modèle ne peut donc constituer une preuve des mécanismes mis en jeu, mais il est à notre connaissance le mieux adapté à ce type de résultats expérimentaux.

Bien qu'il soit possible d'inverser l'expression (équ.9) pour déterminer la concentration d'un seul gaz avec environ 6 paramètres, le modèle $C=f(G,T)$ sera nécessairement complexe et par conséquent instable. Il ne supportera pas la présence d'autres gaz ou d'événements perturbateurs comme une humidité variable. Il ne peut donc pas être utilisé dans notre but de prédiction.

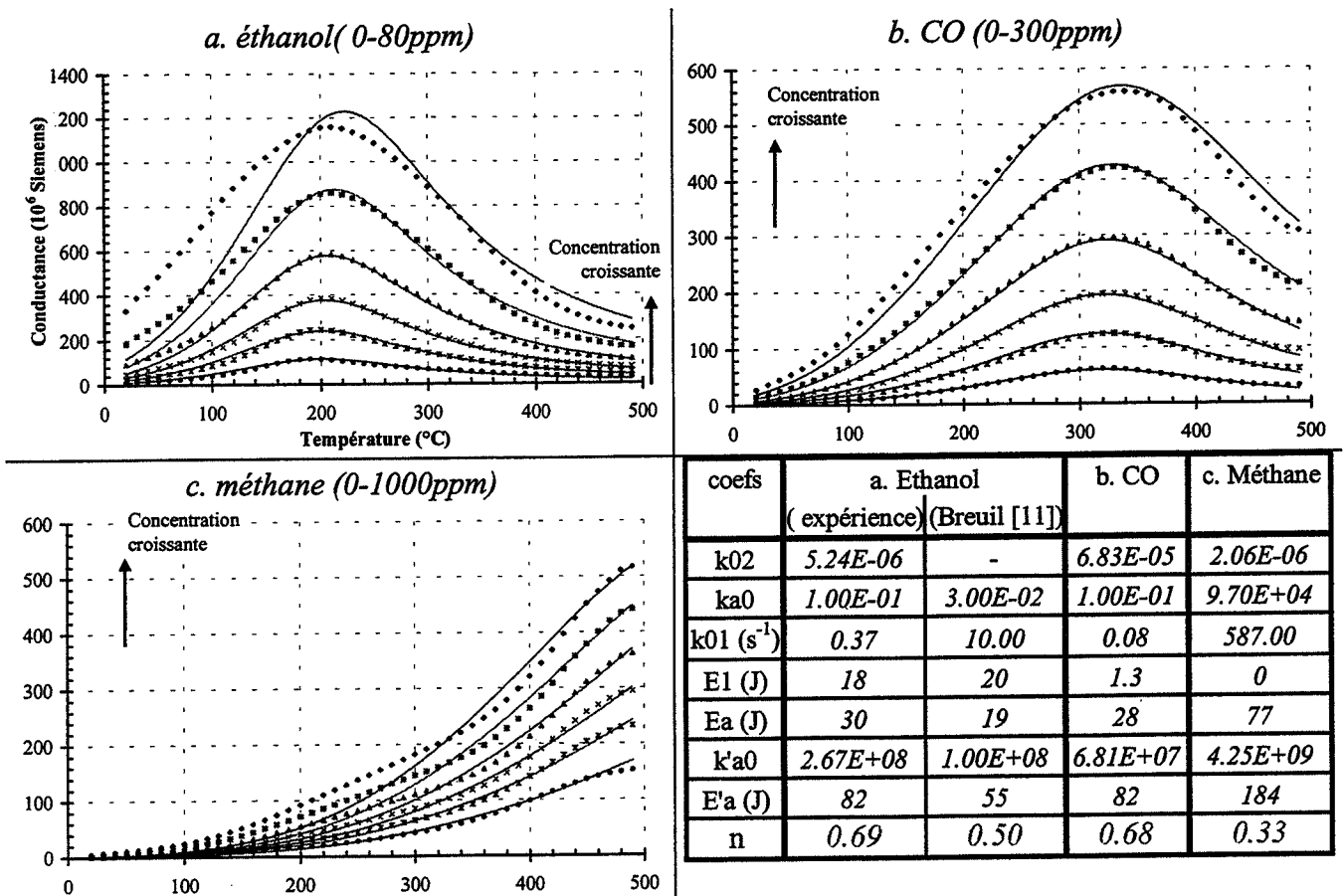


Fig.9: Courbes modélisées (traits continus) et issues de l'expérience (points) pour 6 concentrations différentes et égales à 0.02; 0.06; 0.12; 0.24; 0.5 et 1 fois la concentration maximale de chaque gaz.

2.2.4. Cas de mélanges binaires: étude isotherme

Nous avons développé le modèle précédent à un seul gaz en faisant intervenir un second composé (annexe F). Nous nous sommes limités délibérément à un mélange binaire d'un gaz X et d'un gaz Y s'adsorbant sur les mêmes sites. Nous n'avons considéré que le cas isotherme.

Nous avons définis plusieurs modèles (annexe F) relatifs à quelques hypothèses simplifiant le système d'équations. Deux cas se distinguent alors:

- Dans le cas de faible recouvrement, il n'y a pas de concurrence d'un gaz sur l'autre, nous observons alors une additivité des signaux (eq.10).

$$G_X + G_Y = G_{\text{mélange}(X+Y)} \quad \text{Eq.10}$$

- Dans le cas contraire, il y a inhibition qui est due soit à une occupation des sites par la seconde espèce, soit à une recombinaison plus rapide due à l'excédent de charge apportée par la seconde espèce (eq.2).

Toutefois, les modèles n'expliquent pas l'effet de promotion observé en présence d'éthanol, ce qui montre encore une fois la limite de tels modèles physico-chimiques.

Pour cette dernière raison et parce que le modèle développé dans le cas d'un seul gaz (eq.9) est déjà très complexe, il nous a paru inutile de développer un modèle complet, fonction des concentrations en mélange et des températures.

En l'état actuel des connaissances sur les mécanismes d'interactions entre un solide et une phase gazeuse complexe, il n'est par conséquent **pas possible d'utiliser un modèle de connaissance $C=f(G,T)$ pour faire la prédiction des concentrations à partir des mesures de conductances à différentes températures**. Aussi utiliserons-nous pour cela un modèle de comportement qui est l'objet des méthodes d'analyse multivariées.

3. MODELES DE COMPORTEMENT: ANALYSE MULTIVARIABLES

3.1. But

Notre but est d'exploiter au mieux les signaux des capteurs pour permettre la détermination des concentrations de gaz. Il existe une relation physico-chimique complexe entre ces grandeurs. Une approche directe est impossible en l'état, il s'agit donc de connaître cette loi empirique $G=f(C,T)$ de façon la plus efficace possible.

Contrairement au modèle dit de connaissance, l'objectif du modèle de comportement n'est plus de comprendre pour déterminer les concentrations, mais de décrire au plus juste la relation $G=f(C,T)$ pour prédire les concentrations. Créer un modèle de comportement, c'est réaliser une image la plus exacte possible. C'est pourquoi, nous utiliserons des algorithmes utilisés dans la reconnaissance de forme au sens large.

3.2. Obtention des résultats expérimentaux

Il nous a paru nécessaire de rappeler ici brièvement les principales données communes à l'ensemble des cas de notre étude.

3.2.1. Procédure d'obtention des courbes $G=f(C,T)$

Les courbes, conductances en fonction de la température, sont obtenues en descente de température de 495°C environ à la température ambiante (20°C) en 5 minutes, après un palier à cette température maximale pendant 30 ou 60 minutes. Une expérience sous air dans les mêmes conditions est effectuée après chaque expérience sous gaz. Les capteurs, microbarreaux de dioxyde d'étain (ou "organométallique", substrat bouteille), sont placés dans des cellules individuelles en verre.

L'influence du débit gazeux sur la conductance du capteur nous a obligé à travailler à débit total constant (6 l_n/h). Les concentrations de chaque gaz du mélange sont obtenues par dilution des différents gaz et de l'air. Ceci nous a imposé de travailler sur une partie limitée de l'espace des concentrations (fig.10 et 11): si le débit de l'éthanol est égal à X, celui du monoxyde de carbone doit être inférieur ou égal à $Y=1-X$ et celui du méthane à $Z=1-X-Y$. Par exemple, une concentration de 40 ppm d'éthanol qui correspond à un débit de 50%, impose un débit total des deux autres gaz de 50% maximum, soit de 150ppm au maximum pour le monoxyde de carbone ou 500ppm au maximum pour le méthane (les débits maximaux étant respectivement de 80ppm, 300ppm et 1000ppm pour l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane).

Pour éviter toute relation parasite entre les concentrations de chaque gaz, du type $X+Y+Z=1$, nous avons pris la précaution d'une part, de ne pas toujours associer la concentration de l'éthanol à la grandeur X et d'autre part d'établir plutôt une relation de type $X+Y+Z \leq 1$. Dans ce cas, le gaz vecteur (l'air synthétique) complète le flux jusqu'au débit total et il n'existe plus de corrélation entre les concentrations des différents gaz.

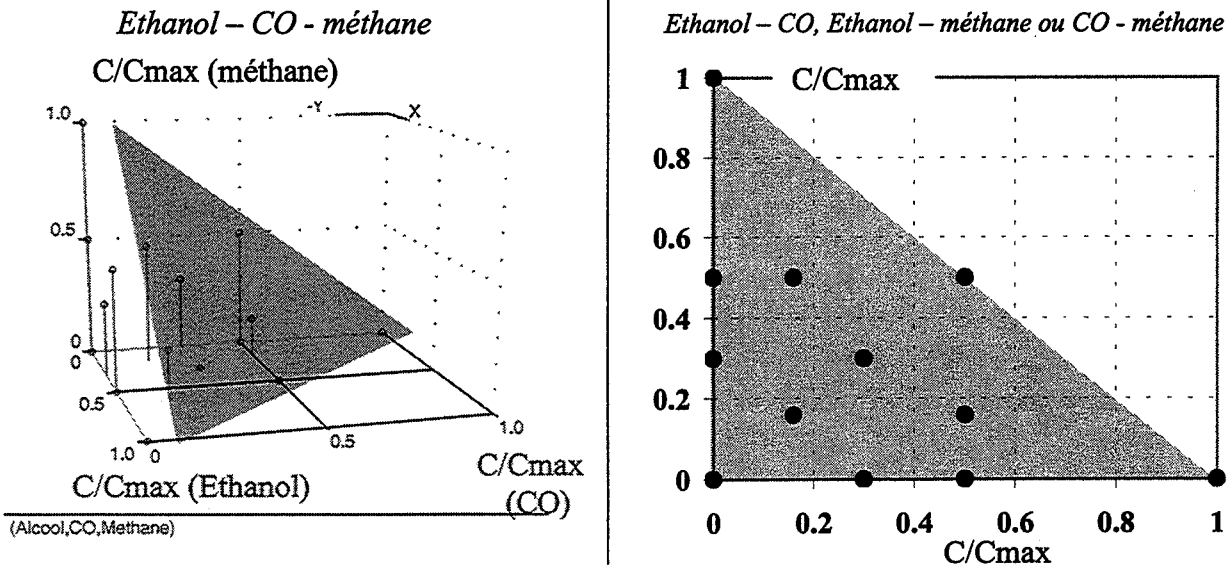


Fig.10: Espace des concentrations " C/C_{max} " normalisées par les concentrations maximales (éthanol 80ppm, CO 300ppm et méthane 1000ppm). Définition des échantillons d'étalonnage.

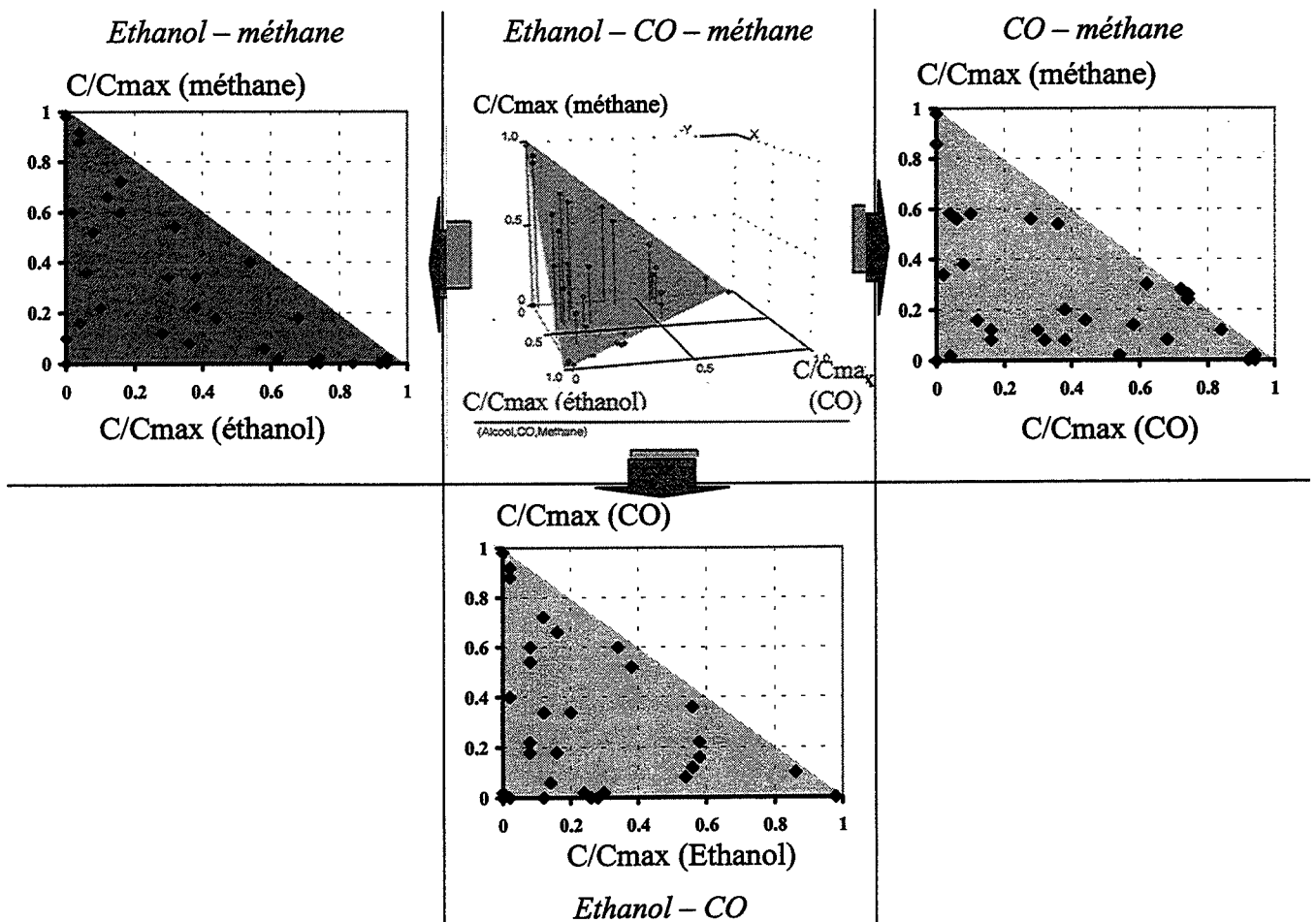


Fig.11: Espace des concentrations " C/C_{max} " normalisées par les concentrations maximales (éthanol 80ppm, CO 300ppm et méthane 1000ppm). Définition des échantillons de prédiction.

3.2.2. Définition des échantillons

Selon le vocabulaire de chimiométrie, nous appellerons échantillon, chaque expérience, c'est à dire chaque courbe $G=f(T)$ associée à une combinaison de trois concentrations gazeuses.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, la modélisation se déroule selon deux phases successives: l'étalonnage pour réaliser le modèle et la prédiction pour le valider ou l'appliquer.

- **L'étalonnage** est effectué sur 16 échantillons occupant une partie de l'espace 3D des concentrations (fig.10). La représentation 2D correspond à sa projection sur les plans de mélanges binaires. Ce nombre d'échantillons est délibérément faible pour limiter les effets d'instabilité (chapitre 3). Pour chaque échantillon ou combinaison des trois concentrations, sont associés les 48 valeurs discrètes des conductances, obtenues en descente de température. De 490°C à 20°C, une valeur est prise tous les 10°C.
- **Prédiction ou validation**: 32 échantillons sont générés au hasard sur l'ensemble de l'espace des concentrations (fig.11) afin de simuler les cas possibles de la réalité et ainsi valider nos modèles. Nous avons représenté les concentrations en 3D et leur projections sur chaque plan de mélange binaire.

3.2.3. Définitions des algorithmes

Afin de construire le modèle de comportement, nous avons utilisé deux algorithmes distincts: Partial Least Square (PLS) et les réseaux de neurones (ANNs) (chapitre 1). Voici les principaux paramètres qui ont été utilisés:

- **PLS**: il s'agit de l'algorithme "PLS2" où les trois Y- variables (concentrations) sont traités simultanément. Les trois variables de concentrations et les 48 variables de conductances sont **centrées et normalisées**. La régression s'effectue sans ajout de bruit simulé. Pendant la phase d'étalonnage, le modèle teste ses performances selon la technique "*full cross validation*" qui donne une indication sur le nombre optimal de facteurs. La complexité du modèle sera fonction du nombre de facteurs.
- **ANNs**: nous avons utilisé uniquement la méthode de "rétro propagation" avec une valeur de "**momentum**" fixée à 0.95 et un **taux d'apprentissage adaptable** ("*adaptable learning rate*"). Nous avons étudié le cas d'une **seule couche intermédiaire**. Les neurones en entrée, à savoir les conductances, et ceux en sortie (les trois concentrations) sont **centrés et normés**. La fonction de transfert entre la première couche et celle intermédiaire est la **fonction sigmoïde logarithmique**. Quant à celle entre la couche intermédiaire et la dernière, il s'agit d'une simple **fonction linéaire**. Enfin, l'initialisation des poids W_i et des offset B_i des liaisons synaptiques, s'effectue selon la méthode de Nguyen et Widrow [41]. La complexité du modèle sera fonction du nombre de neurones de la couche intermédiaire et surtout du nombre d'itérations. Le nombre d'itérations sera évalué avec un jeu d'échantillons de validation, différent du jeu d'étalonnage (chapitre 1:fig.26).

Précisons enfin que sauf mention contraire, l'ensemble des études ont été effectuées avec PLS2 facile à mettre en œuvre et déjà très efficace. Une étude développée en annexe (annexe A) et basée sur un cas simple, justifie en toute rigueur l'emploi de cette technique linéaire pour modéliser une relation non linéaire.

3.2.4. Choix des logiciels

Outre l'emploi nécessaire du tableur *Excel*® pour les calculs de statistique, nous utiliserons essentiellement deux logiciels pour cette étude:

- *The Unscrambler*® [36] pour la plupart des modélisations avec PLS,
- *Matlab*® et ses modules complémentaires [95] pour toute la modélisation avec ANNs et les études répétitives comme l'optimisation du nombre de X- variables (PLS et ANNs).

Si le premier a effectivement une meilleure interface utilisateur, le second permet une programmation complète.

Nous avons pu vérifier que les modèles avec PLS et calculés avec les logiciels "*The Unscrambler*" et "*Matlab*" étaient identiques. Seuls les modèles avec un grand nombre de facteurs diffèrent légèrement. Dans ce cas, il est fort probable qu'il y ait sur- modélisation. Les erreurs de modélisation sont importantes et amplifiées par les erreurs d'arrondi.

3.3. Résultats de modélisation

Nous avons choisi dans le cadre de ce travail de traiter les différentes améliorations de façon indépendante. Celles qui seront retenues, seront utilisées pour l'appareillage autonome de démonstration.

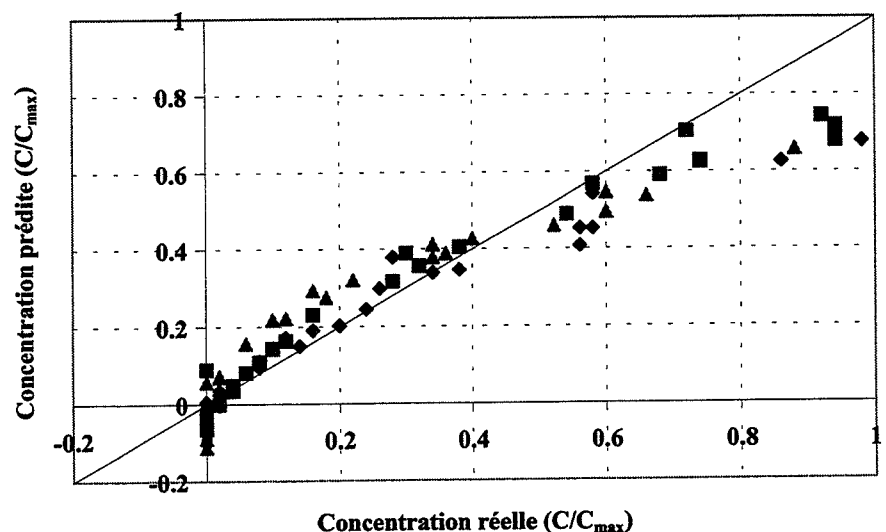
Nous présenterons tout d'abord la faisabilité de l'application de PLS à la détection de mélanges ternaires (éthanol, monoxyde de carbone et de méthane), par un seul capteur et à court terme. Nous aborderons ensuite les problèmes de reproductibilité et de stabilité des capteurs, en proposant des solutions et en définissant les limites de la modélisation. Nous mettrons en évidence l'importance du signal pour son exploitation par des méthodes d'analyse multivariées. Outre la détermination quantitative des concentrations, nous préciserons enfin l'avantage de PLS à pouvoir détecter des anomalies par l'analyse des résidus de conductance.

3.3.1. Étalonnage et prédiction sur un seul et même capteur

Fig.12:

Exemple de résultats expérimentaux de prédiction de mélanges ternaires à l'aide des signaux d'un seul capteur et de PLS (3 facteurs).

- Ethanol 0-80ppm,
- ◆ CO 0-300ppm,
- ▲ méthane 0-1000ppm.



Nous montrons dans un premier temps, les performances de modélisation en utilisant un seul capteur et l'ensemble des signaux de conductance. Les résultats expérimentaux de prédiction se présentent généralement par comparaison avec les valeurs réelles (fig.12). Pour une meilleur

visualisation des prédictions des trois gaz, nous normalisons chaque concentration par la valeur de sa gamme. Plus les points sont groupés et proche de la bissectrice, meilleur est le modèle.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, nous avons quantifié l'erreur de prédiction par le critère d'erreur RMSEPr qui s'exprime en pourcentage de la gamme de concentration de chaque gaz afin de comparer les performances entre les différents gaz (tableau 1). L'erreur brute, exprimée en ppm, conviendra mieux à des spécialistes de la détection de gaz. De façon générale, plus les valeurs de RMSEP ou de RMSEPr sont faibles, meilleur est le modèle.

Tableau 1: RMSEPr (%) et RMSEP des résultats expérimentaux (fig.12)

| | ■ Ethanol 0-80ppm | ◆ CO 0-300ppm | ▲ méthane 0-1000ppm |
|-------------|-------------------|---------------|---------------------|
| RMSEP (ppm) | 8.5 | 28.1 | 89.2 |
| RMSEPr (%) | 10.6 | 9.4 | 8.9 |

Dans ce cas d'étude, les résultats sont suffisants pour une application de détection de fuite de monoxyde de carbone (limite admissible par jour: 50ppm) ou de méthane (niveau d'alarme fixé par Gaz de France: 10000ppm). Mais il existe des difficultés à surmonter pour une application réelle: la reproductibilité des capteurs et la stabilité de leurs signaux. De plus, comme nous pouvons le voir sur la figure 12, il existe aussi un problème lié à la non linéarité de la fonction $G=f(C)$ qui sera traité par la suite.

Si nous utilisons les signaux d'autres capteurs mesurés dans les mêmes conditions, les résultats varient un peu mais l'ordre de grandeur reste le même (fig.13) à moins que le capteur ait une anomalie. Comme nous pouvons le constater, les capteurs n°1, 2 et 4 conduisent à des résultats de prédiction très proches (RMSEP de 9.1, 9.5 et 8.5ppm), le capteur n°3 étant moins bon (RMSEP=18.2ppm). Dans ce cas, sa différence est identifiée dès le tracé de ses signatures (chapitre 2 et 3) (fig.14). Elle se répercute ensuite dans une détérioration du niveau de prédiction de l'éthanol (fig.13). Il en est de même pour les prédictions du monoxyde de carbone et du méthane.

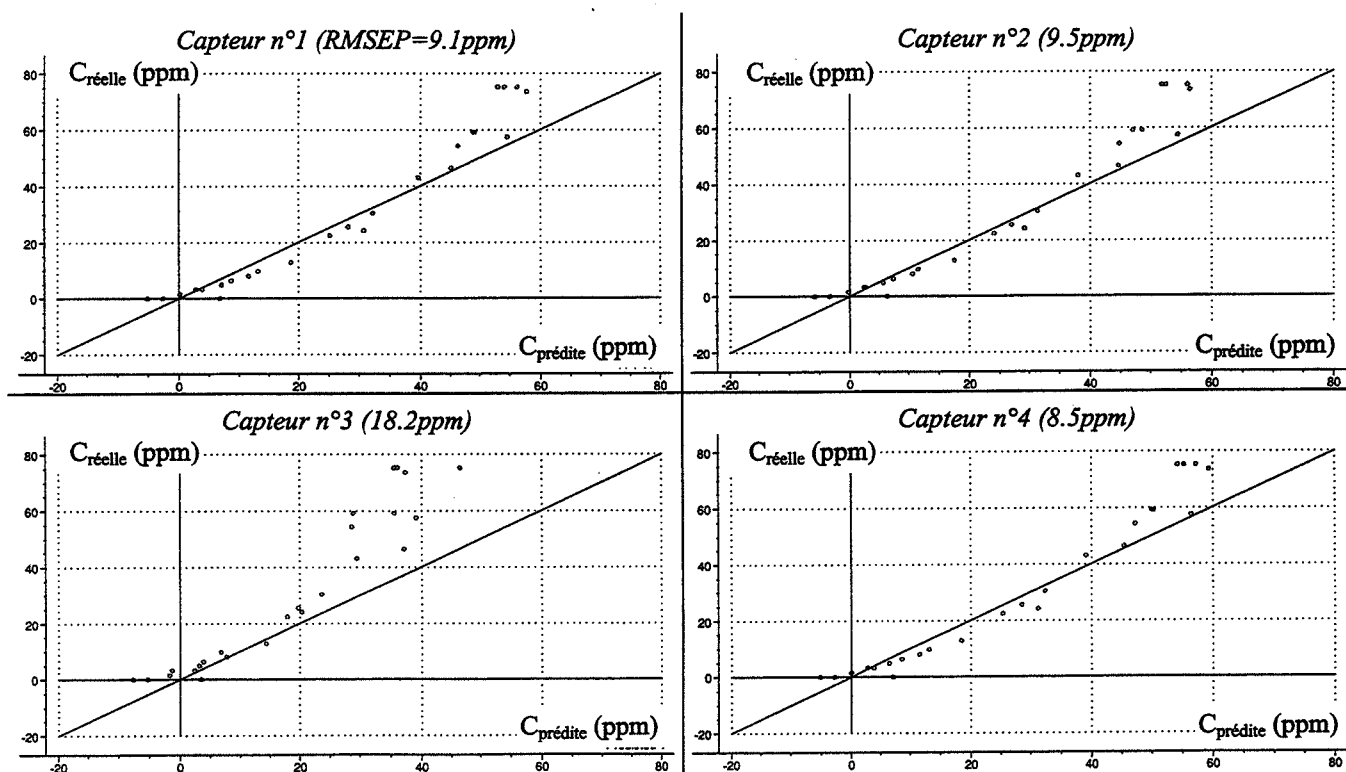


Fig.13: Prédictions des concentrations d'éthanol (0-80ppm) dans un mélange ternaire. Étalonnage et prédiction sur le même capteur avec PLS et 3 facteurs.

Rappelons que l'utilisation du logiciel "The Unscrambler" pour la plupart des résultats expérimentaux, impose comme le montre la figure 13, de tracer les concentrations réelles, notées " $C_{réelle}$ (ppm)" en fonction des concentrations prédites, notées " $C_{prédite}$ (ppm)".

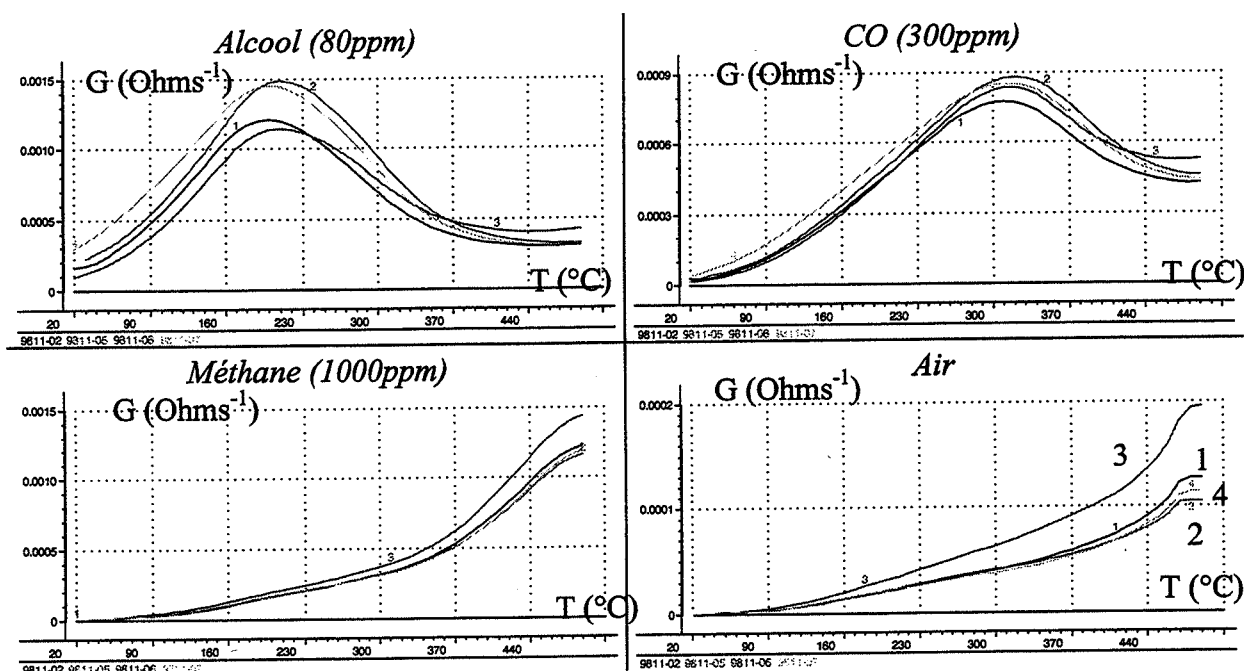


Fig.14: Signatures de quatre capteurs effectuées dans les mêmes conditions.

3.3.2. Portabilité du modèle

Nous avons montré que la détermination quantitative des concentrations dans un mélange ternaire était satisfaisante à moyen terme (quelques jours), moyennant une modélisation avec un seul capteur. Or les phases d'étalonnage puis de validation sont coûteuses en temps (deux jours environ avec notre banc de test et les conditions définies précédemment). Il serait donc intéressant de pouvoir effectuer la modélisation à partir de quelques capteurs et l'appliquer sur l'ensemble des autres capteurs du même lot.

Cette étude consiste donc à déterminer les possibilités d'application d'un modèle, calibré à partir des données d'un ou plusieurs capteurs et appliqué avec les données d'autres capteurs. C'est ce que nous appellerons la **portabilité du modèle**. Bien sûr, cette étude n'a été possible qu'une fois atteint un bon degré de reproductibilité des capteurs eux-mêmes au niveau de leurs signatures $G=f(T)$ (chapitre 3).

Une comparaison entre les prédictions effectuées sur un même capteur et celles à partir du modèle d'un autre capteur met en évidence le caractère non parfaitement reproductible des capteurs (fig.15a). La prédiction sur les signaux du capteur n°4, utilisant un modèle calibré à partir des signaux du capteur n°2 est moins bonne (RMSEPr=20.4%) que la prédiction avec le même capteur n°4 (RMSEPr=10.6%) (fig.15b).

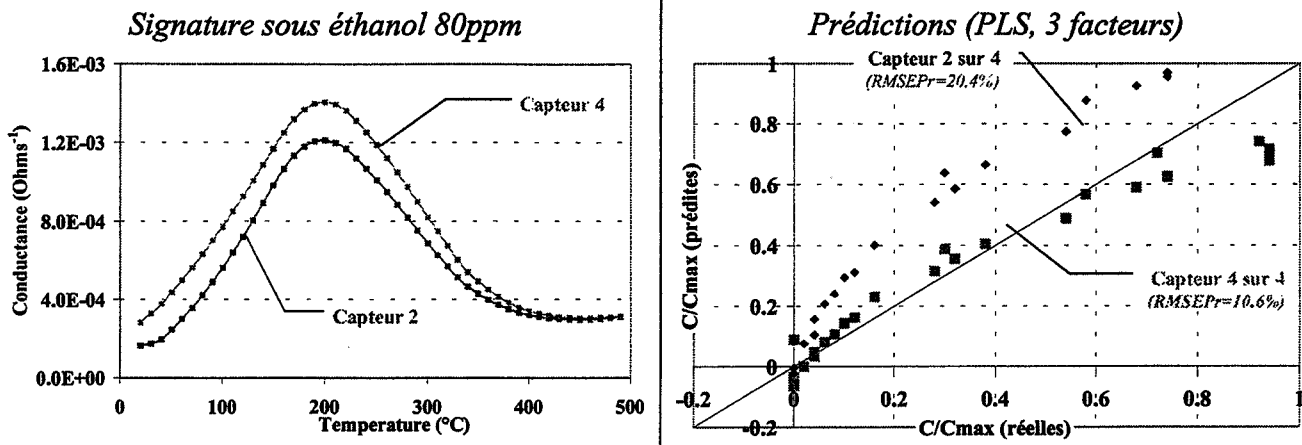


Fig.15: Signatures sous éthanol pour deux capteurs et prédictions des concentrations d'éthanol à l'aide d'un seul capteur ayant été utilisé pour l'étalonnage (4 sur 4) ou d'un autre capteur (2 sur 4).

Une première amélioration est l'ajout des données d'un second capteur. Le modèle est ainsi calibré à l'aide de 16 combinaisons de concentrations associées à 32 courbes de conductances. Pour une même combinaison de concentrations, l'étalonnage prend en compte deux jeux de conductances issues de deux capteurs n°1 et n°3. Les performances du modèle à deux capteurs (n°1 et n°3) sur un troisième (n°4) se rapprochent du cas idéal des prédictions sur le même capteur 4. Nous avons ainsi réalisé un modèle portable (fig.16).

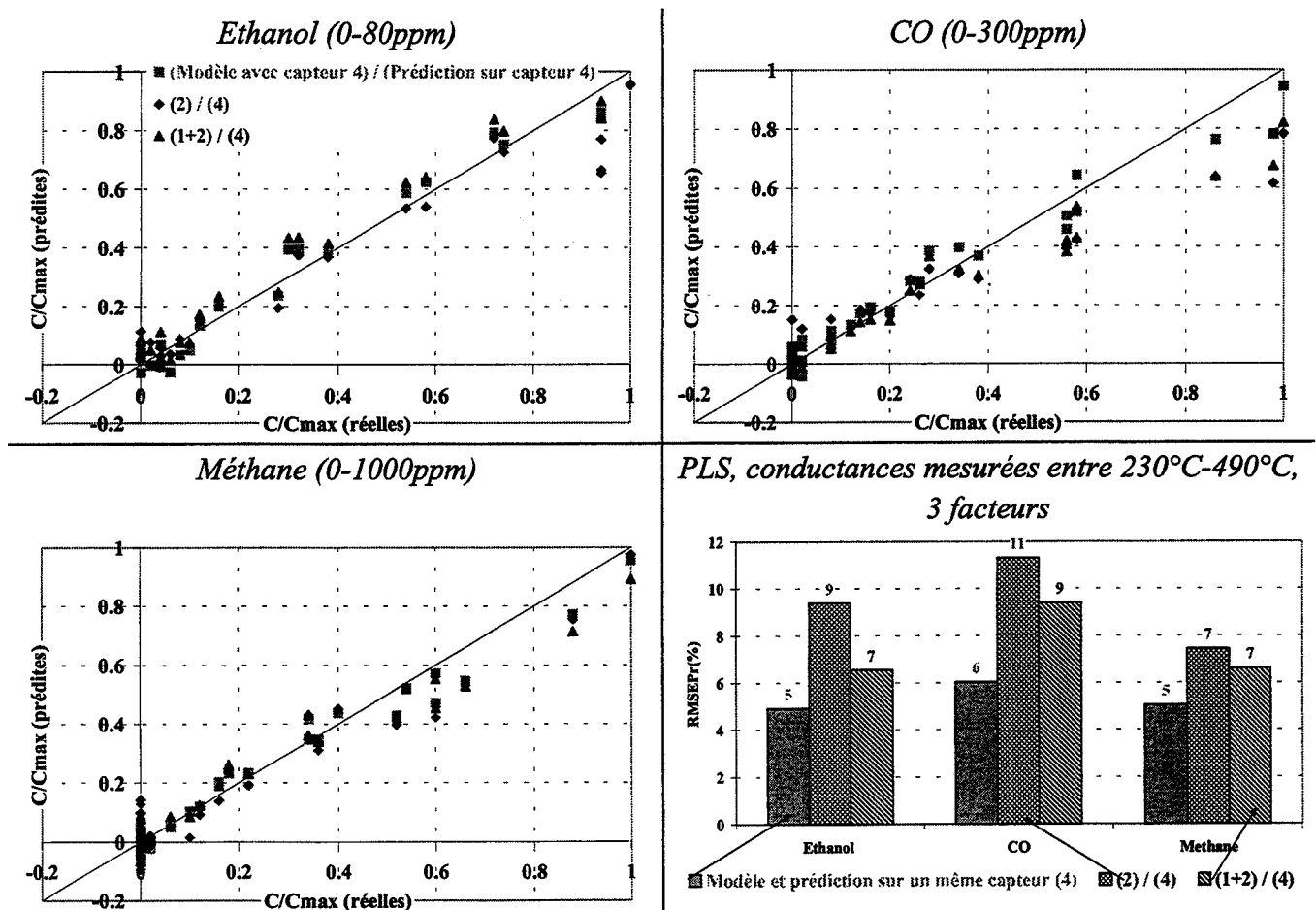


Fig.16: Comparaison des prédictions d'un modèle à un ou deux capteurs (n°1 ou n°2) sur un troisième (n°4).

Une explication possible est la suivante. Quand on diminue la concentration, la courbe de conductance diminue sur tout le domaine de température (fig.1). Une concentration C comprise entre deux concentrations C_1 et C_2 , donne une courbe comprise entre celles associées à C_1 et C_2 (fig.17). De cette façon, PLS permet de prédire une concentration inconnue lors de l'étalonnage. Il en est de même ici. Si les courbes de deux capteurs pour un même mélange de gaz encadre celle d'un troisième capteur, alors le modèle issu des données des deux premiers permet la prédiction sur le troisième. Si nous parlons en terme d'informations, un modèle à deux capteurs bien choisis, contient l'ensemble des informations communes aux deux capteurs et pas l'information particulière à ces deux capteurs. La prédiction sur un troisième capteur sera donc plus performante. Il s'agit d'une forme d'interpolation.

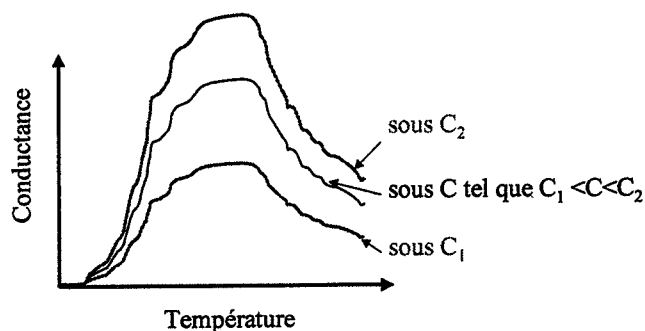


Fig.17:Schéma d'évolution des signatures en fonction de la concentration du gaz environnant.

Il ne s'agit cependant pas de créer un modèle avec des capteurs qui de toute évidence sortent du lot comme le capteur n°3 (fig.14). Les signatures différentes des trois autres capteurs empêchent toute bonne prédiction d'un modèle portable. Les prédictions sur le capteur n°4 à l'aide du modèle réalisé avec les capteurs n°1, n°2 et n°3 (tableau 2) sont ainsi moins bonnes que celles réalisées avec le modèle (capteurs n°1 et n°2).

Tableau 2: RMSEPr (%) de modèles à un, deux ou trois capteurs. PLS, 3 facteurs.

| | ■ Ethanol 0-80ppm | ◆ CO 0-300ppm | ▲ méthane 0-1000ppm |
|--|-------------------|---------------|---------------------|
| Un capteur sur lui même | 10.6 | 9.4 | 8.9 |
| Deux capteurs sur le 3 ^{ème} | 16.6 | 20.5 | 9.2 |
| Trois capteurs sur le 4 ^{ème} | 22 | 24.3 | 10.2 |
| Trois capteurs sur le 4 ^{ème} avec $G/G_{air(490^{\circ}C)}$ | 13.9 | 14.4 | 9.2 |

Une autre amélioration pour résoudre cette difficulté de portabilité du modèle est l'utilisation de valeur de conductivité plutôt que les valeurs de conductances. La différence entre les capteurs peut provenir de leur différence de géométrie. En divisant par une conductance sous air, nous nous affranchissons alors du facteur géométrique. Cette technique est plus simple que la première et devrait être utilisée systématiquement, ce que nous ferons d'ailleurs avec l'appareillage de démonstration. Associée à la première, elle permet encore de se rapprocher des valeurs idéales (tableau 2).

3.3.3. Stabilité du modèle

Après la difficulté due à l'irreproductibilité des capteurs et à la réalisation d'un modèle portable, il s'agit de traiter le problème de la faible stabilité à long terme des signaux des capteurs, qui engendre évidemment une dérive dans les prédictions.

Nous avons pu suivre l'évolution de quatre capteurs et leurs performances de prédiction sur trois semaines. Les échantillons de l'étalonnage ont été effectués en premiers sur un peu moins d'un jour.

Dans un premier temps nous avons étudié, l'évolution d'un seul capteur, le capteur n°4 (fig.18). Nous avons conservé le même nombre de facteurs pour toutes les prédictions, c'est à dire le même degré de complexité du modèle: alcool, 5 facteurs; CO 4 facteurs et méthane, 3 facteurs. Bien que les signatures évoluent pour chaque gaz, les prédictions relatives au méthane ne changent pas et restent même satisfaisante (RMSEPr= 9% environ) contrairement à celles du CO et de l'éthanol.

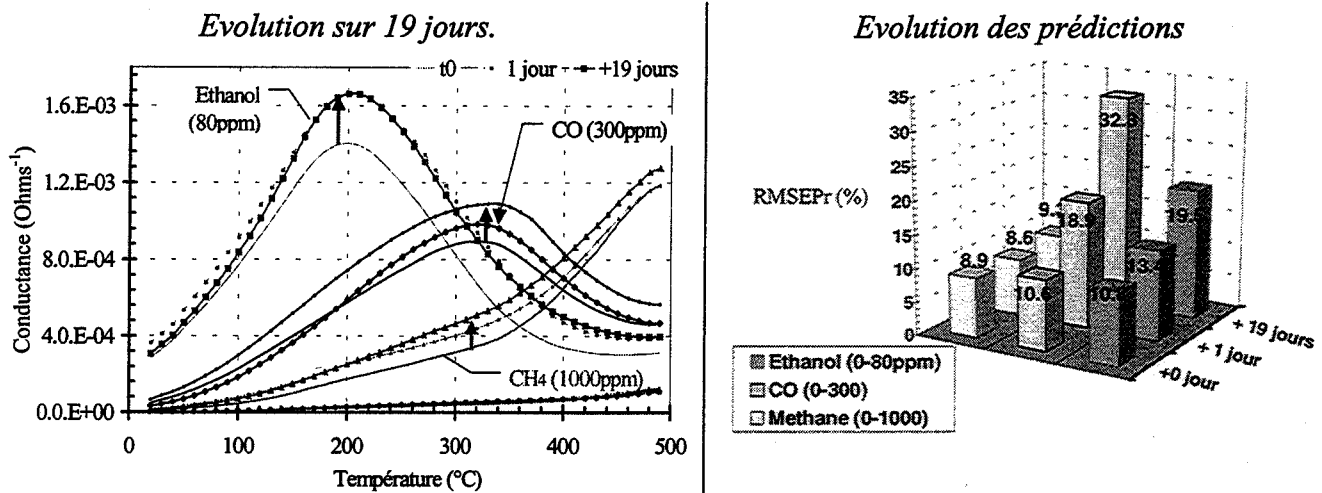


Fig.18: Evolution des signatures d'un capteur et des prédictions. Modèle à 5 facteurs pour l'éthanol, 4 pour le CO et 3 pour le méthane

Etant donné le nombre plus faible de facteurs utilisés pour le modèle du méthane, cela peut expliquer qu'un modèle moins précis puisse comme pour l'étude de portabilité mieux appréhender les dispersions dues à l'instabilité des signaux. L'étude comparative (fig.19) des prédictions réalisés toujours avec le seul capteur n°4 mais avec les modèles à trois facteurs pour tous les gaz prouve le contraire. Nous constatons en effet au contraire d'une amélioration, une dégradation des résultats pour l'éthanol. La raison semble donc plutôt liée au comportement physico-chimique particulier du méthane par rapport à celui du monoxyde de carbone et de l'éthanol (chapitre 3).

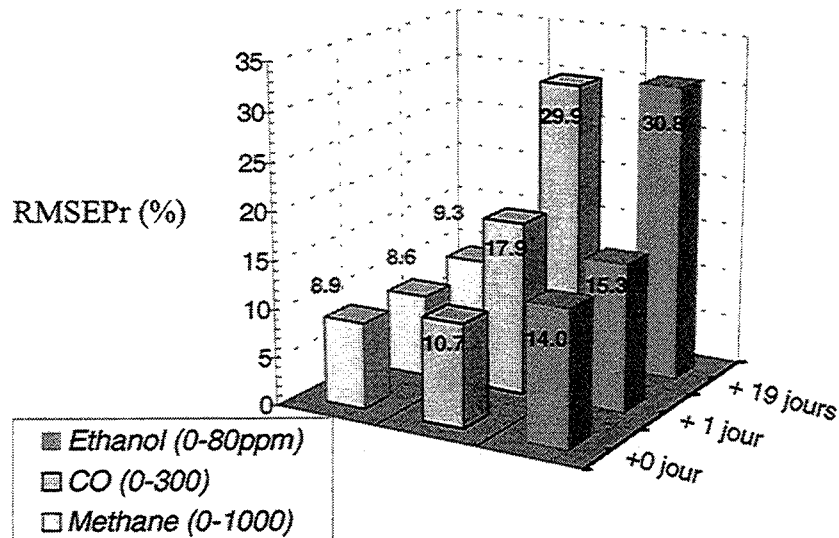


Fig.19: Prédictions. Modèle avec un seul capteur (trois facteurs).

Dans un second temps, nous avons aussi suivi l'évolution du modèle à deux capteurs. Les bons résultats précédents sont aussi confirmés au cours du temps (fig.20). Après trois semaines, l'erreur est de 13% pour l'éthanol, 21% pour le monoxyde de carbone et seulement 5% pour le méthane.

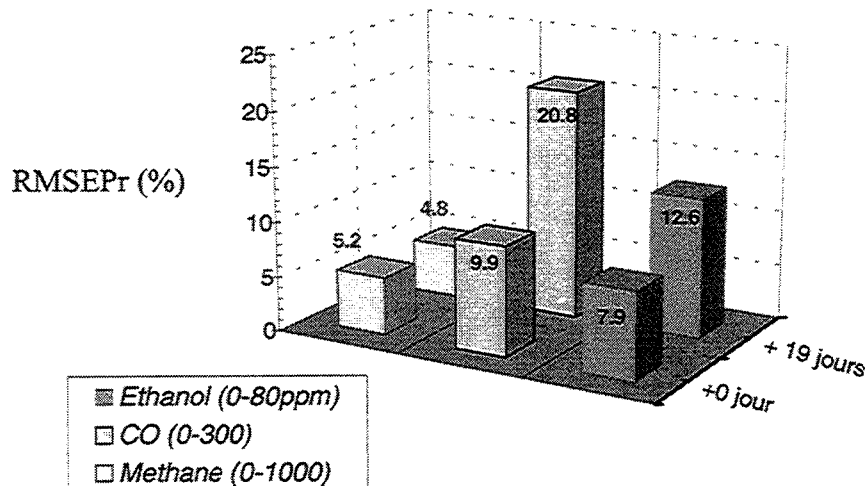


Fig.20: Prédictions. Modèles avec deux capteurs (5 facteurs pour l'éthanol et le CO, 6 facteurs pour le méthane).

Ces résultats sont tout à fait corrects pour une application industrielle de fuite de méthane ou d'éthanol. L'exploitation des résultats du monoxyde de carbone est plus délicate. Toutefois, des études à plus longue échéance s'avèreront nécessaires. Nous avons montré que **dans le cas d'une étude des dérives au cours du temps, une étude des prédictions est aussi nécessaire car le suivi des évolutions des signatures n'est pas assez représentatif**. Mais, tout comme l'étude sur la portabilité du capteurs, si les signaux sont stables, des prédictions à l'aide de deux capteurs sont très performantes.

3.3.4. Importance de l'information contenue dans les courbes $G=f(T)$

Les résultats précédemment présentés sur l'étalonnage avec un seul capteur, la portabilité du modèle et sa stabilité sont satisfaisants à la condition de maîtriser l'acquisition des signaux (chapitre 2) et d'avoir choisi le bon type de capteur (chapitre 3). Nous allons montrer ici que

l'aspect distinctif des courbes $G=f(T)$ selon chaque gaz, est primordial pour permettre une modélisation. Et c'est essentiellement sur ce critère que nous avons écarté la technologie du SnO_2 en couches minces.

3.3.4.1 Cas général de signatures $G=f(T)$ aux allures semblables

Prenons l'exemple d'un étalonnage par PLS sur un seul capteur couche mince (SnO_2 par évaporation réactive sur un substrat chauffant de type "bâton") et avec des mélanges ternaires secs (éthanol, monoxyde de carbone et méthane). Les phases d'étalonnage et de prédictions ont été effectuées successivement sur le même capteur.

L'étude des signatures (fig.21), préalable à toute modélisation, nous montre de très faible différences entre le méthane et le monoxyde de carbone au niveau des allures de signatures. En changeant de concentration (voir par exemple figure 1), il est ainsi fort probable que certaines courbes sous monoxyde de carbone et sous méthane soient presque confondues, rendant impossible toute prédiction.

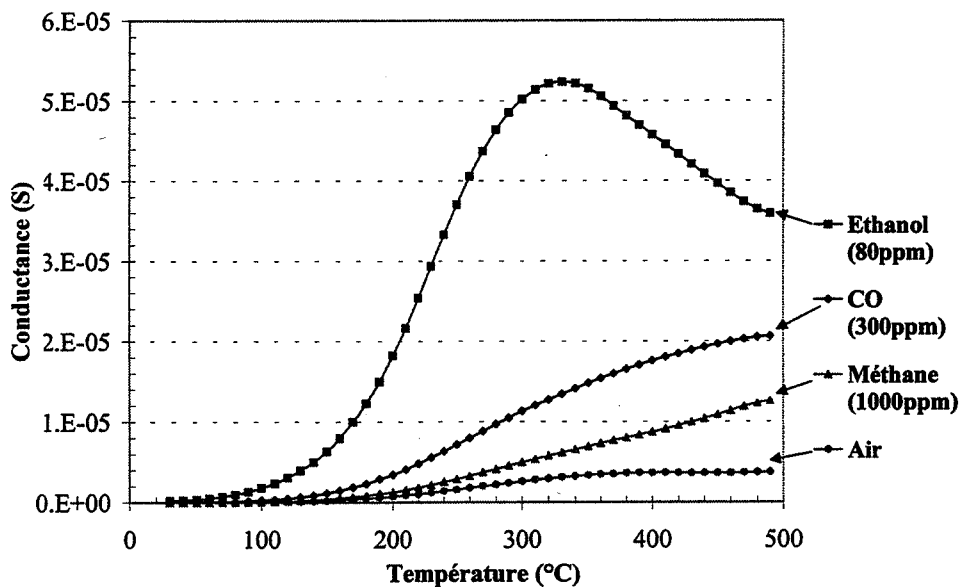


Fig.21: $G=f(T)$ d'un capteur couche mince (évaporation réactive).

La figure 22 nous montre les meilleurs résultats obtenus avec un nombre de facteurs optimisé pour chaque gaz sur l'ensemble des échantillons de prédictions. Si l'éthanol est correctement prédit, ce n'est qu'au prix d'un modèle très précis et complexe (9 facteurs) donc peu applicable car ne supportant pas la moindre fluctuation. Quant au monoxyde de carbone et au méthane, même en choisissant le meilleur nombre de facteurs, les modèles sont incapables de faire des prédictions correctes. Tous les points sont effectivement dispersés au lieu d'être regroupés le long de la bissectrice (fig.22). Le RMSEP est en effet de l'ordre de grandeur de la dispersion des distributions de concentrations réelles (écart type des échantillons des 33 échantillons de prédiction).

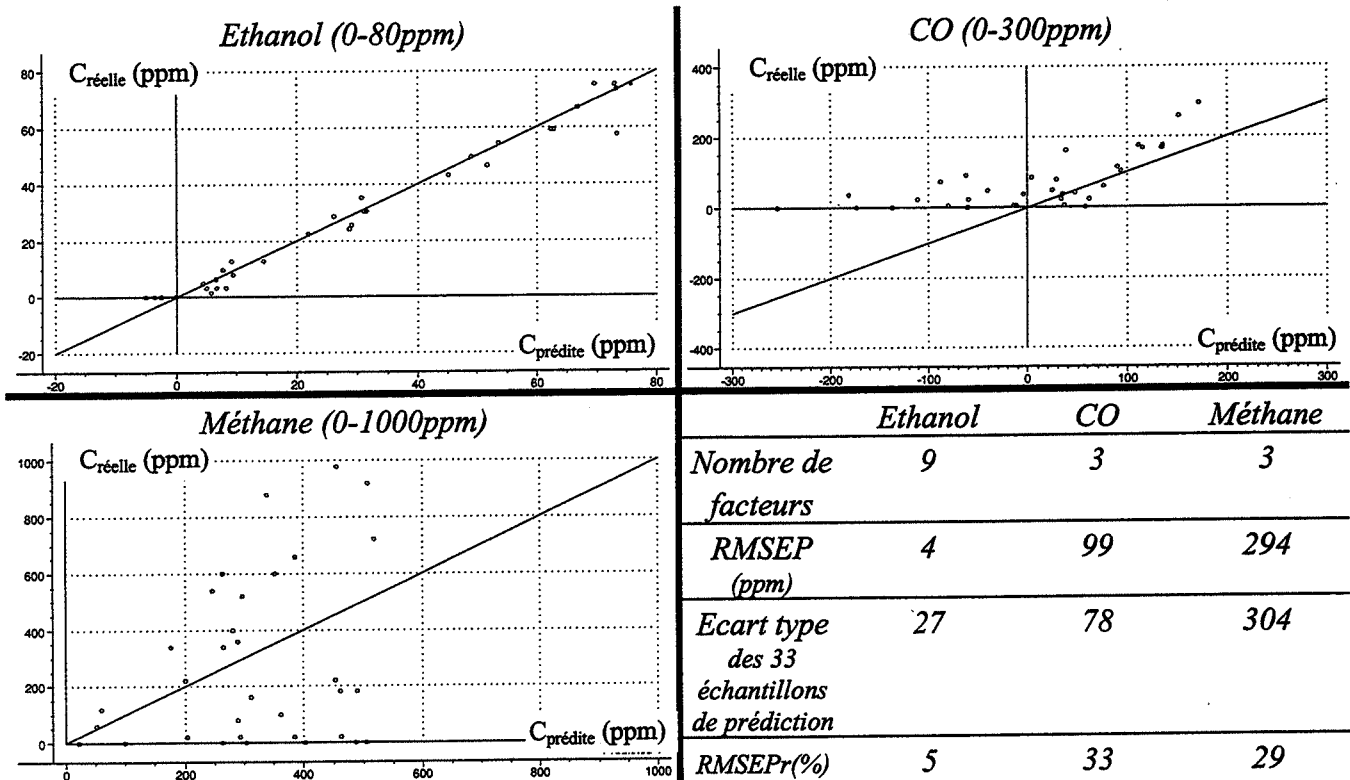


Fig.22: Prédictions sur 33 échantillons. Concentrations de référence en fonction des concentrations prédites.

Des essais avec d'autres techniques d'élaboration du capteurs nous ont amenés aux mêmes conclusions. De façon générale, si la signature relative à un composant pur peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire des signatures d'autres composants, alors ce gaz ne sera pas discernable quelque soit l'algorithme utilisé. Ces techniques requièrent toutes un minimum d'information permettant de distinguer chaque constituant. D'où l'intérêt, si nécessaire, d'élaborer d'autres réponses des capteurs (variation de températures,...) ou d'autres types de capteurs pour aller vers un système multicapteurs. L'analyse multivariées est une technique qui ne peut exploiter l'information que s'il elle existe.

3.3.4.2 Cas particulier des couches minces obtenues par évaporation réactive.

Comme nous l'avons présenté au chapitre 3, nous avons utilisés principalement deux technologies de fabrication de capteurs : micro- barreau de SnO_2 fritté et SnO_2 en couches minces par évaporation réactive. Nous n'avons pas choisi cette dernière technologie car elle ne satisfaisait pas en l'état de nos développements, le critère précédent d'allures de courbes distinctes. Nous montrerons toutefois que dans certaines conditions, cette technologie pourra convenir.

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, les signatures pour les couches minces de dioxyde d'étain dépendent du type de substrat sur lesquelles elles sont déposées. Nous pouvons effectivement constater sur la figure 23 que les capteurs avec des substrats "bâton" (courbes de gauche) présentent des signatures assez proches de celles des capteurs fritté et a priori exploitables par les méthodes d'analyse multivariées et ceci même après un mois de fonctionnement.

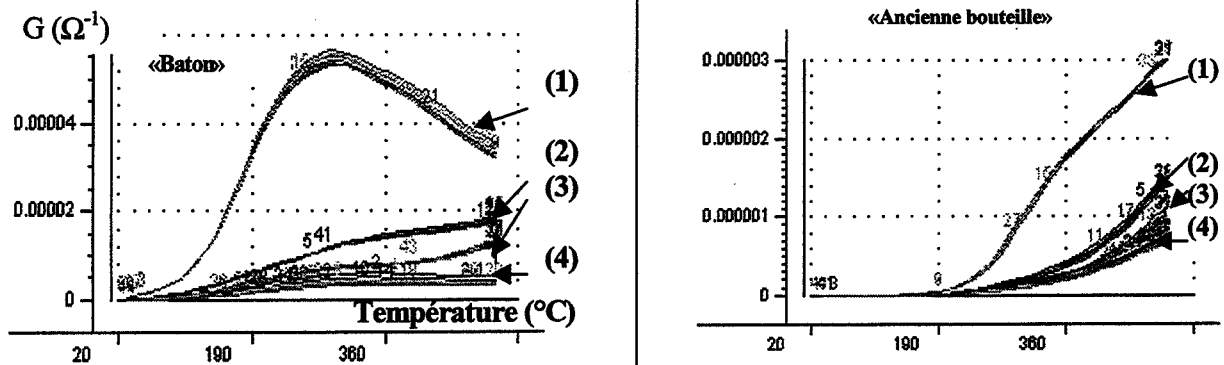


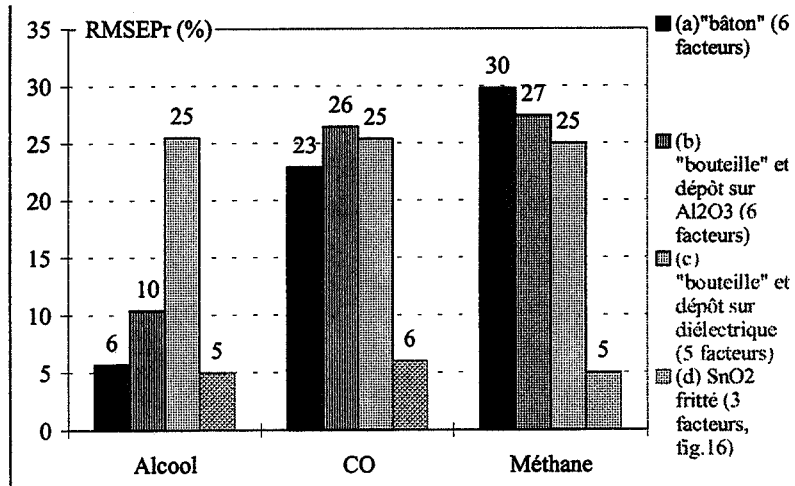
Fig.23: Signatures après un mois de tests capteurs SnO_2 en couches minces (différents types de substrat): (1) Ethanol (80ppm), (2) CO (300ppm), (3) méthane (1000ppm) et (4) air.

Après cette période d'un mois, nous avons voulu connaître l'impact de ces différences sur une modélisation à l'aide de PLS (fig.24). Bien que les signatures se rapprochent de celles obtenues avec du SnO_2 fritté, les prédictions sont nettement plus mauvaises que celles pour un capteur avec du SnO_2 fritté et cela quelque soit le type de substrat. En outre, le nombre de facteurs pour atteindre ces performances est plus important ce qui rend les modèles moins flexibles.

Fig.24:

Prédictions selon les valeurs de RMSEP%.

Plusieurs types de capteurs couches minces (a, b, c) comparé à un capteur fritté (d).



Une première solution semble être la réalisation de couches plus sélectives par l'ajout d'une couche de platine [25]. L'étude est faite avec une couche de platine de 40 nm. Les courbes (fig.25) sous monoxyde de carbone et sous méthane ont alors des allures plus distinctes qu'auparavant (fig.21): la conductance sous méthane décroît en effet plus vite en descente de température que celle sous monoxyde de carbone.

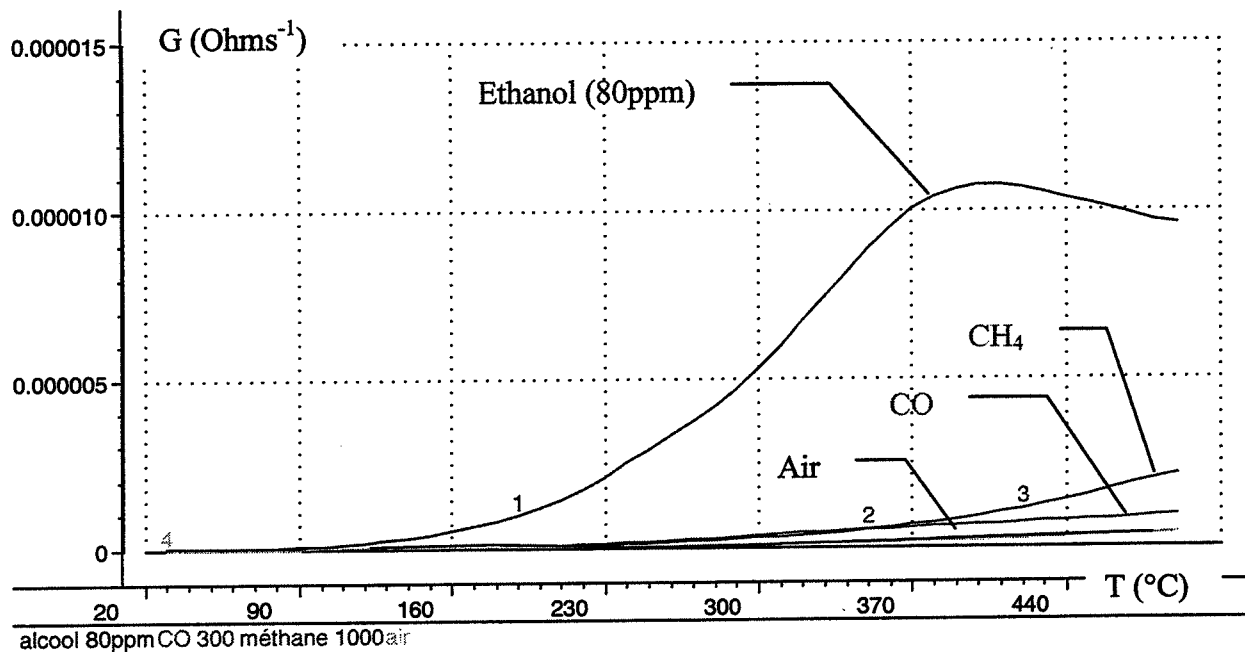


Fig.25: $G=f(T)$ d'un capteur SnO_2 couche mince (évaporation réactive) avec une couche de platine (40 nm).

Des analyses multivariées ont été effectuées sur un **mélange binaire sans éthanol** (fig.26). Il apparaît alors que cette faible différence entre le monoxyde de carbone et le méthane suffit à obtenir des résultats prometteurs. En comparaison avec les performances obtenues avec des couches minces classiques, nous obtenons des erreurs de prédiction deux fois plus faibles pour le monoxyde de carbone et trois fois plus faibles pour le méthane.

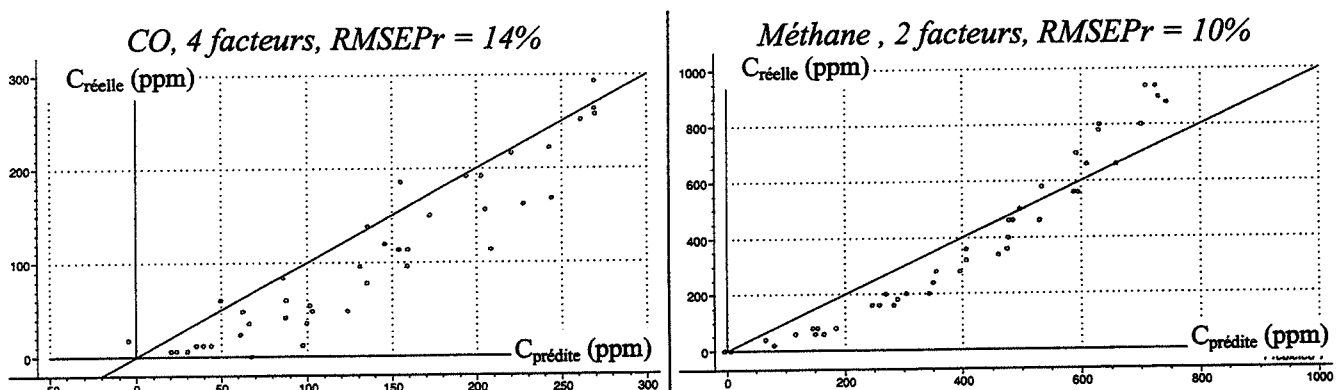


Fig.26: Prédictions sur un mélange binaire de CO et de méthane. 42 échantillons. Capteur couche mince de SnO_2 et Pt par dessus (40nm).

Toutefois bien que ces résultats soient assez encourageant pour l'avenir **la technologie du SnO_2 fritté a permis d'obtenir des résultats sensiblement meilleurs et surtout plus répétables et stables dans le temps**, ce qui est la condition nécessaire pour établir les prochains résultats et notamment pouvoir détecter des anomalies.

3.3.5. Détection d'événement inconnu lors de l'étalonnage

Jusqu'à présent, nous avons calculé des valeurs de prédiction mais ce n'est pas suffisant. Il est en effet important que le modèle permette de détecter des anomalies éventuelles, car elles peuvent fausser les prédictions sans que l'utilisateur ne le sache.

Il s'agit d'établir un critère qui valide ou non le résultat par comparaison des résidus de conductance avec un seuil déterminé pendant la phase de l'étalonnage. Rappelons que nous appelons "résidus" de conductance, l'information restant à l'issue de la prédiction donc non exploitée par celle-ci.

3.3.5.1 Fuites de méthane dans un mélange binaire de CO et d'éthanol

Un premier critère est suggéré par le logiciel "the Unscrambler". Il s'agit du paramètre appelé "Deviation".[36,96]. La formule empirique permettant de calculer cette valeur est détaillée en annexe (annexe B).

Elle consiste à prendre en compte les résidus de modélisation des X- variables (conductances) de la phase de prédiction ainsi que les résidus des X- et Y- variables (concentrations) issus de la phase de l'étalonnage. Le paramètre est adaptée à chaque gaz et au nombre de facteurs du modèle. S'il y a une part trop importante des conductances qui n'est pas prise en compte par le modèle, alors ce paramètre aura une valeur anormalement élevée, indiquant le risque d'une prédiction fausse.

Nous avons effectué un étalonnage avec un seul capteur et 20 mélanges binaires d'éthanol et de monoxyde de carbone (échantillons n°1 à 24). Pour la phase de prédiction (42 échantillons), nous avons ajouté ponctuellement cinq concentrations de méthane correspondant aux échantillons n°33, 41, 49, 57 et 65 (fig.27). Le nombre de facteur a été optimisé pour les 42 échantillons de prédiction sans ces cinq anomalies: 5 pour l'éthanol et 4 pour le monoxyde de carbone. Sur la figure 27, nous avons reporté les concentrations prédites (ppm) pour chaque échantillon avec un rectangle de sécurité. Pour chaque échantillon avec du méthane, nous observons une valeur plus

élevée de la "deviation" (fig.27), c'est à dire un rectangle plus grand sur le graphique. Le suivi de ce paramètre nous permet effectivement de détecter même la plus faible fuite de méthane (20ppm, noté a) dans ce mélange d'éthanol et de monoxyde de carbone.

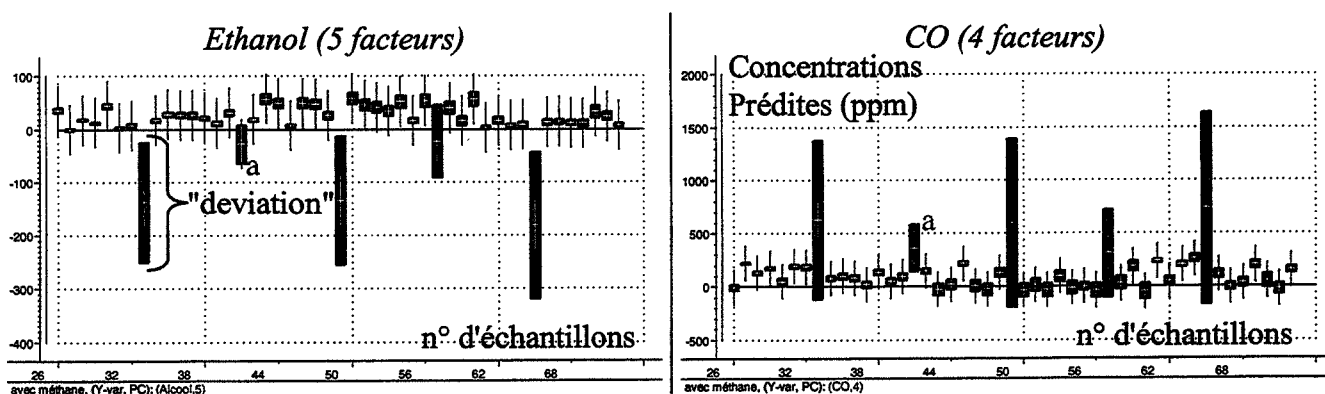
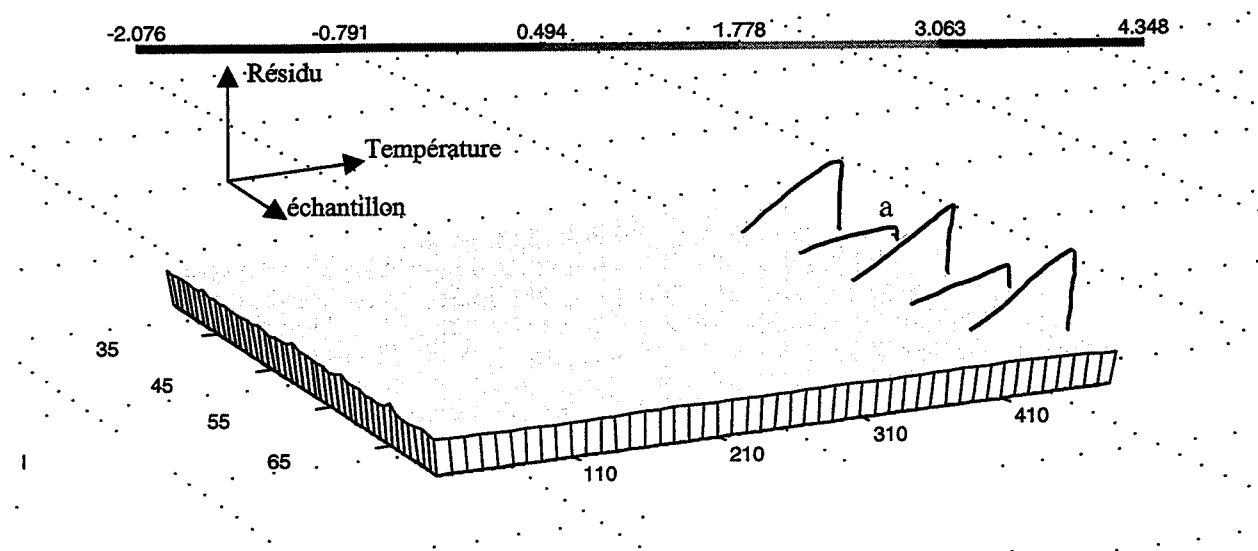


Fig.27: Détection de méthane par l'étude de la grandeur "deviation" lors des prédictions de mélanges d'éthanol et de CO. Fuites successives de 260, 20 (a), 360, 60 et 580ppm de méthane.

Un autre critère est l'analyse des résidus de conductances uniquement. Dans ce cas, la détection d'anomalie se fait sur un critère évidemment identique pour tous les gaz. A chaque échantillon, on a ainsi 48 valeurs, correspondant aux 48 variables de conductance (fig.28). Lesquelles prendre?



avec méthane_Eix_4 - Matrix Plot, Sam.Set: Selected Samples, Var.Set: All Variables

Fig.28: Ensemble des résidus de conductances (48: température de 20 à 490°C) pour chaque échantillon (42 échantillons, du n°25 au n°72). PLS, 4 facteurs.

Parmi différentes fonctions élémentaires de statistique, le minimum, le maximum et l'écart type de l'ensemble des résidus de conductances montrent une forte augmentation à chaque anomalie (fig.29). Mais comme nous l'avons indiqué plus haut, l'erreur se situera généralement sur quelques conductances. Il donc souhaitable de préférer un paramètre statistique qui prenne en compte l'ensemble des résidus sans pour autant homogénéiser les écarts. A comparer entre le minimum et le maximum, il semble que le gain soit plus important dans le second cas que nous choisirons par la suite.

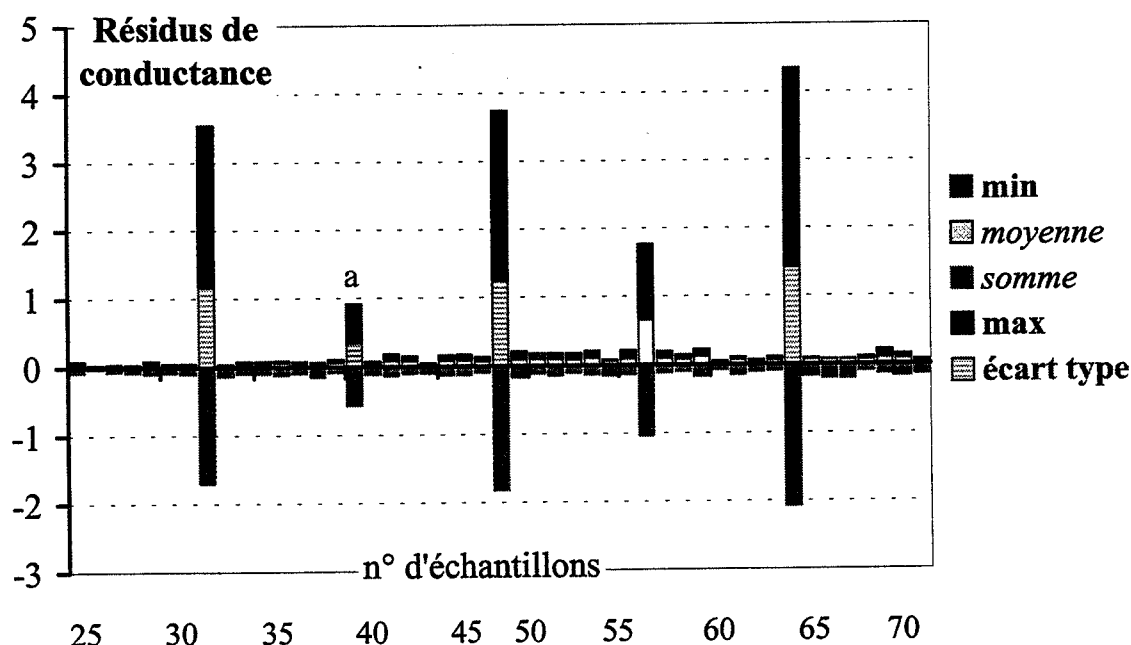


Fig.29: Comparaison de fonctions statistiques appliquées à l'ensemble des résidus pour détecter les fuites de méthane. PLS, 4 facteurs.

Afin d'établir un seuil de détection, nous avons effectué les mêmes calculs avec les résidus de conductance pour les échantillons d'étalonnage et de prédiction sans les anomalies. Le tableau 3 nous montre que la valeur maximale de l'ensemble des résidus satisfait pleinement ce rôle. Comparée à la valeur obtenue lorsqu'il y a une anomalie de type "20ppm de méthane" (fig.29:a),

celle de la phase d'étalonnage est 10 fois plus faible et celle de la phase de prédiction (sans les anomalies) encore 5 fois plus faible. Cette valeur pourrait donc être retenue comme seuil de détection d'anomalie.

Tableau 3: Evaluation des seuils de détection d'anomalies. Statistiques sur les résidus d'étalonnage et de prédiction sans les anomalies. PLS, 4 facteurs.

| <i>Valeur maximale de chaque statistique obtenue sur tous les résidus de conductances des échantillons de la phase de...</i> | <i>Ecart type</i> | <i>Maximum</i> | <i>Minimum</i> |
|--|-------------------|----------------|----------------|
| <i>Étalonnage</i> | <i>0.03</i> | <i>0.11</i> | <i>-0.06</i> |
| <i>Prédiction sans les anomalies</i> | <i>0.11</i> | <i>0.22</i> | <i>-0.21</i> |

Vérifions maintenant la validité de notre critère sur d'autres types d'anomalies.

3.3.5.2 Autres types d'anomalies.

Nous avons aussi essayé de détecter des anomalies avec **un mélange ternaire sec d'éthanol, monoxyde de carbone et de méthane**. Au cycle n°44 (anomalie notée A), nous avons volontairement ouvert la cellule de verre dans laquelle est placé le capteur. Au cycle n°46 (anomalie B), il y a eu un problème d'acquisition involontaire provoquant une discontinuité dans la courbe $G=f(T)$.

Nous avons appliqué le même principe que précédemment. L'optimisation du nombre de facteur est faite selon chaque gaz et sur les échantillons ne présentant pas d'anomalies. Nous obtenons les valeurs optimales de 3 ou 5 selon les gaz. Lequel de ces deux modèles choisir pour effectuer la détection d'anomalies ?

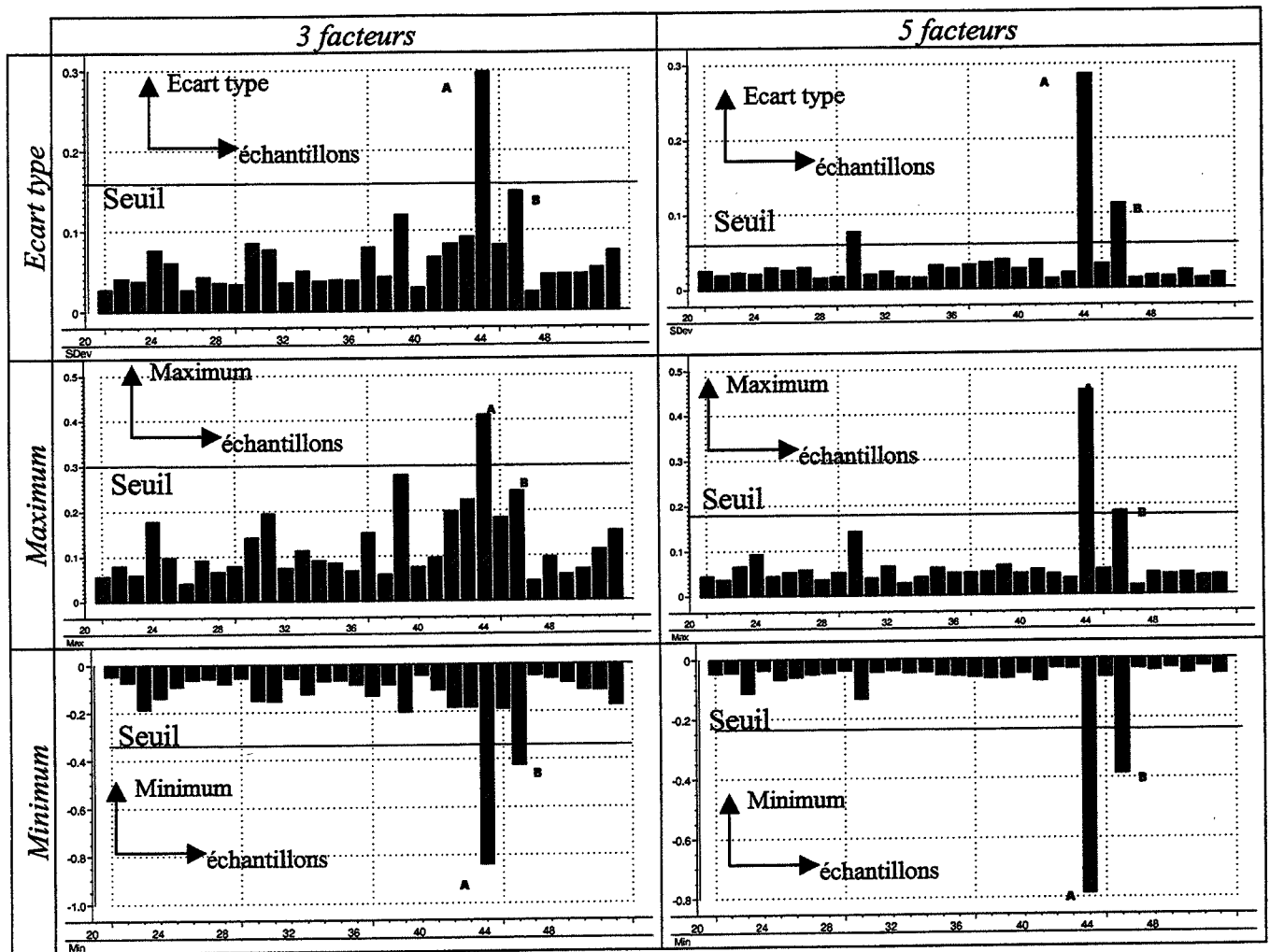


Fig.30: Détection d'anomalies par l'analyse des résidus de conductances. Détermination du seuil.

Nous avons rassemblé sur la figure 30 l'ensemble des fonctions statistiques pour ces deux nombres de facteurs. En instrumentation, on définit généralement le seuil de détection comme étant égal à deux fois l'écart type de la valeur mesurée en l'absence de l'événement à détecter. Nous avons suivi le même principe en utilisant la valeur maximale et minimale (fig.30). Avec 3 facteurs, seul un seuil évalué à partir de la fonction minimale permet de détecter les anomalies A et B sans ambiguïté, puisque ces erreurs sont largement au dessus de la ligne de seuil (fig.30). Avec 5 facteurs, la fonction maximale peut aussi convenir éventuellement.

Dans ce cas, le seuil de détection peut être défini comme deux fois la valeur minimale des résidus lors de l'étalonnage. L'augmentation du nombre de facteurs accentue la précision de détection d'anomalies.

Nous allons maintenant le vérifier avec un troisième type d'anomalie, noté C: **mélanges ternaires humides**.

Nous avons considéré comme seuil, deux fois la valeur maximale de la valeur absolue des résidus lors de l'étalonnage. Ceci nous permettra de prendre en compte en même temps les fonctions maximale et minimale définies précédemment. Nous avons alors cherché à optimiser le nombre de facteurs (fig.31). Avec 3 et 5 facteurs, le seuil permet de détecter les anomalies A et B sans ambiguïté comme précédemment. Par contre, il semble inefficace pour l'ensemble de l'anomalie C. En augmentant le nombre de facteurs, nous fabriquons un modèle plus précis au

niveau des prédictions. Avec 9 facteurs, l'ensemble des anomalies C sont détectées mais ce seuil crée en contre partie une fausse alarme. Enfin, avec un nombre supérieur de facteurs (ex.12 facteurs), nous atteignons le domaine de la sur- modélisation (chapitre 1) et la plupart des échantillons créent de fausses alarmes.

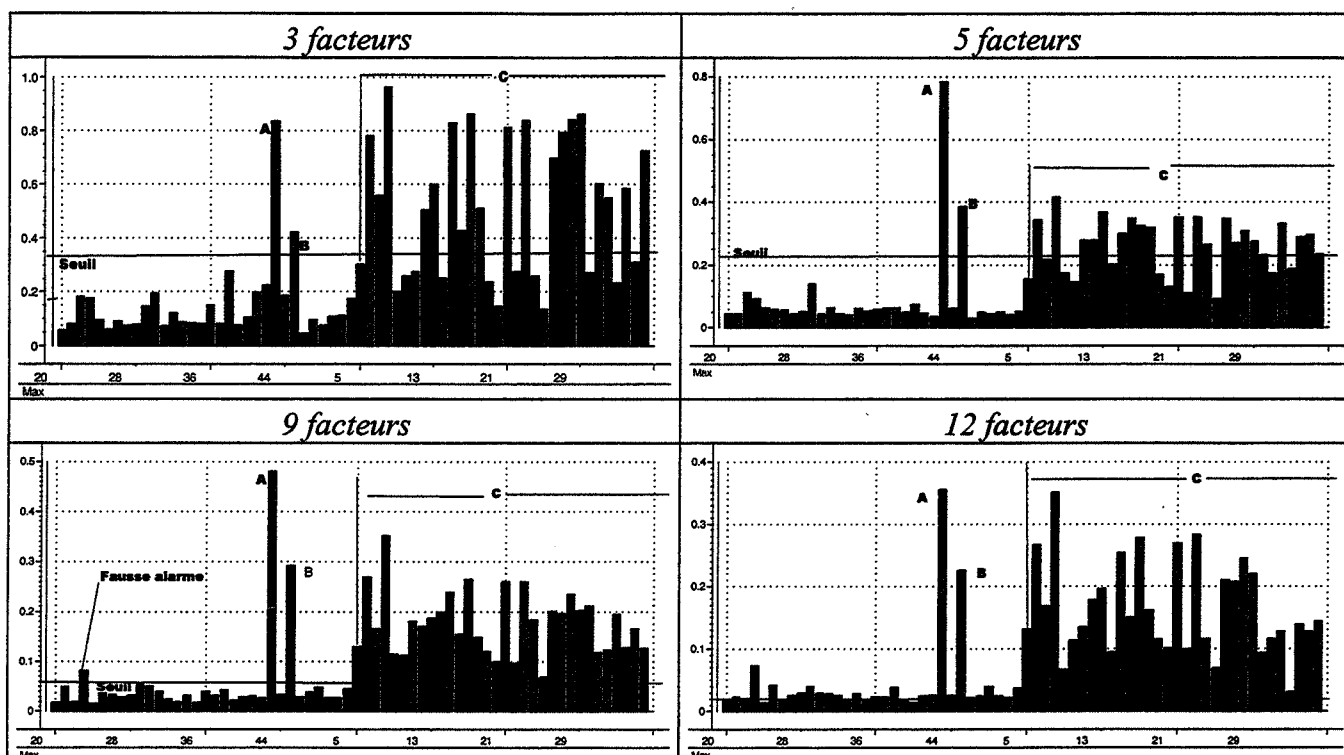


Fig.31: Détection d'anomalie. Seuil égale à deux fois la fonction maximale des valeurs absolues des résidus d'étalonnage.

Nous avons montré que l'analyse des résidus de conductance peut être un moyen satisfaisant de détection d'anomalies. Le seuil défini comme **deux fois la valeur absolue maximale des résidus lors de l'étalonnage** est efficace dans la majorité des différents cas d'anomalies présentées. Toutefois, il peut être nécessaire d'adapter le nombre de facteurs pour obtenir une détection d'anomalies sans fausse alarme. Cette valeur optimale semble être indépendante de celle obtenue pour la prédiction des concentrations gazeuses. En regard aux études présentées par Martens [97] sur le critère "Deviation", il peut sembler intéressant pour les prochains développements d'intégrer aussi la notion de Y- variable dans le critère de détection des anomalies, c'est à dire de prendre en compte la nature des gaz.

3.4. Optimisations des performances des modèles

L'objectif de cette partie est double. Il s'agit d'une part d'optimiser les méthodes en jouant sur le choix des échantillons et des variables, et d'autre part, de mieux tenir compte de la non linéarité. De ce second point de vue, il conviendra d'étudier les effets d'un pré- traitement sur les variables de conductances et de concentrations pour les modélisations obtenues par PLS. Nous comparerons ensuite PLS avec d'autres algorithmes et principalement avec les réseaux de neurones.

3.4.1. Influence du choix des échantillons d'étalonnage

Martens et Naes [35] ont montré qu'il fallait adapter l'espace des échantillons d'étalonnage à celui des échantillons de prédictions. Si on souhaite faire des prédictions sur un large domaine, il convient de connaître des échantillons sur l'ensemble de ce domaine. C'est notre objectif en souhaitant faire de la détection sur l'ensemble des gammes de concentration des mélanges ternaires: éthanol (0-80ppm), monoxyde de carbone (0-300ppm) et méthane (0-1000ppm).

Nous avons ainsi testé plusieurs stratégies avant de nous fixer sur celle présentée à la figure 10. Le choix a été fait selon une bonne représentation des trois gammes de concentrations avec un nombre faible d'échantillons pour limiter les dérives éventuelles de signaux. Pour éviter d'intégrer dans le modèle toute loi parasite, l'idéal est une distribution au hasard. Mais, ce principe impose un nombre trop important d'échantillons et a été abandonné.

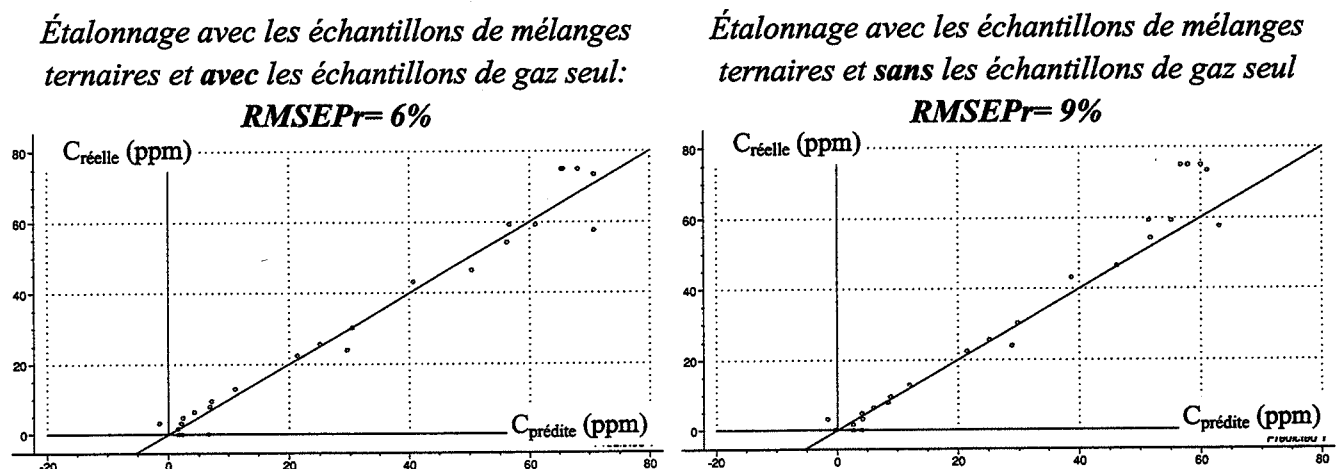


Fig.32:Prédictions d'éthanol avec un même jeu de 25 échantillons de mélange ternaire (PLS, 6 facteurs), modèle avec ou sans échantillons de gaz seul.

Il est aussi nécessaire de prendre en compte les influences réciproques des gaz. Le comportement d'un seul gaz est différent de celui-ci en présence d'un second. Les échantillons d'étalonnage doivent ainsi représenter des gaz seul et des mélanges. Un exemple (fig.32) montre que l'étalonnage uniquement de mélanges de gaz (atmosphère ternaire) est un peu moins performant sur l'ensemble des prédictions (25 échantillons). L'erreur augmente en effet de 6 à 9 %.

3.4.2. Influence du choix des variables.

3.4.2.1 Humidité et température de gaz

Les études menées aux chapitres 2 et 3 montrent l'importance de l'humidité dans le signal de conductance. Dans la littérature (chapitre 1), plusieurs systèmes utilisent les signaux de plusieurs capteurs dont un dédié à la quantification de l'humidité.

L'humidité agit sur la conductance au même titre que les concentrations des autres gaz présents. Or PLS est connu pour permettre la détermination de certains composants sans pour autant connaître l'ensemble. Il est nécessaire de définir des échantillons avec des conditions variables de température et d'humidité, représentatives de l'application visée, ce que nous avons vérifié. Donc, lors de la modélisation, l'humidité est contrôlée afin d'avoir des humidités variables mais sa mesure n'est pas nécessaire au calcul du modèle.

3.4.2.2 Influence du choix des variables de conductances

Nous avons choisi initialement le nombre de conductances de façon arbitraire. Le domaine de fonctionnement du capteur étant de 20-500°C, nous avons discrétisé cette courbe tous les 10°C afin d'obtenir des variables ayant une information différente à apporter au modèle (chapitre 3).

Une **première étude** a consisté à diminuer le nombre de conductances utilisées par le modèle en éliminant progressivement les conductances associées aux températures les plus basses. A chaque conductance éliminée, nous avons effectué plusieurs modélisations avec différents nombres de facteurs (3-20). Nous n'avons conservé que celle donnant l'erreur la plus faible. L'erreur de prédiction (RMSEPr) de mélanges ternaires est reportée en fonction de cette température la plus basse (fig.33).

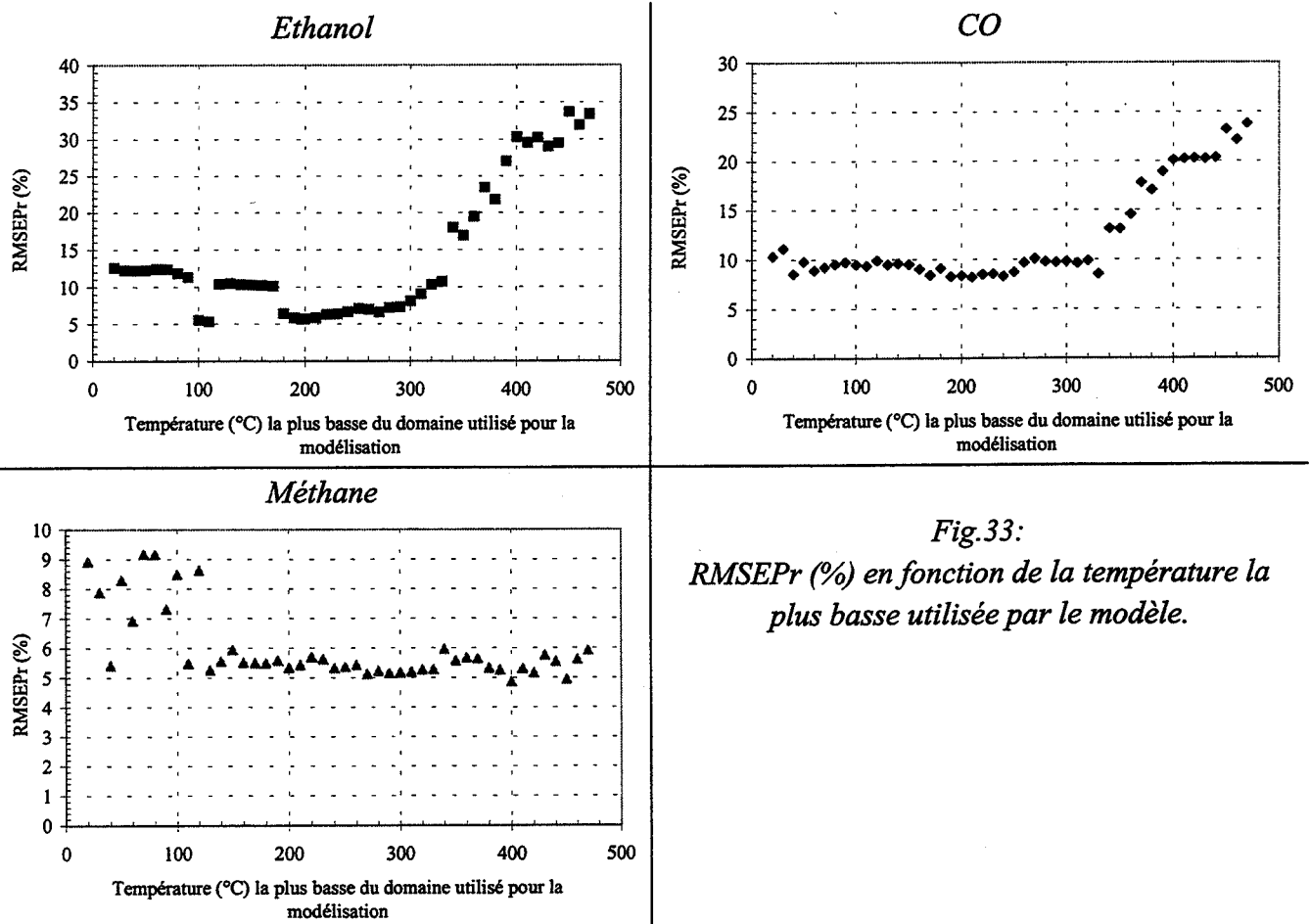


Fig.33:
RMSEPr (%) en fonction de la température la plus basse utilisée par le modèle.

Il apparaît que la diminution du nombre de conductances (fig.33), offre des performances identiques jusqu'à une température basse de 300°C environ pour l'éthanol et 320°C pour le monoxyde de carbone. Quant à la détection du méthane, il semble que la gamme 450-500°C suffise pour obtenir des résultats identiques à ceux obtenues avec l'ensemble des conductances. Si nous considérons les performances pour l'ensemble des trois gaz, la meilleure gamme de températures est 230°C-500°C (RMSEPr le plus bas).

Cela laisse envisager un gain de temps et une diminution d'informations parasites. A basse température ($T < 200^\circ\text{C}$), la désorption de gaz est en effet plus lente et le capteur met plus de temps pour retrouver son état initial.

Une seconde étude se base sur le domaine des hautes températures (300-500°C) pour privilégier la réversibilité du capteur en vue d'une utilisation réelle (partie n°4 de ce chapitre). Au regard des signatures $G=f(T)$ des gaz (fig.34), il peut aussi sembler intéressant de choisir non plus toute une gamme de température mais seulement quelques unes afin d'obtenir des variables moins colinéaires (chapitre 1). Rappelons ainsi que si deux conductances sont mesurées à deux températures voisines, il est probable qu'elles fournissent des informations voisines. Même si la méthode PLS permet de résoudre les problèmes liés à la colinéarité des X- variables, il peut être intéressant d'utiliser moins de variables apportant presque autant d'information, en vue d'une utilisation avec un microcontrôleur.

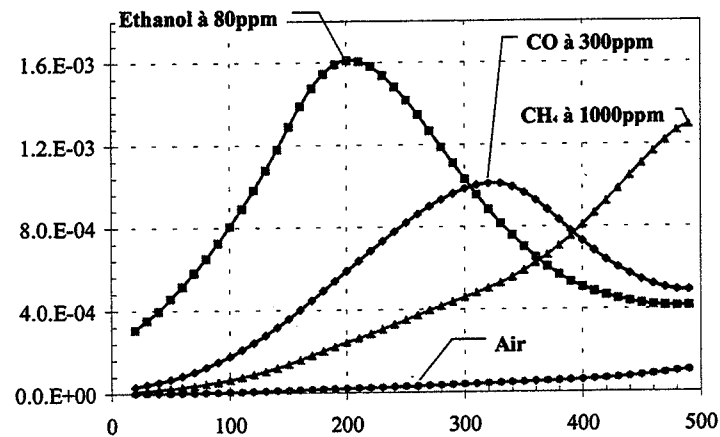
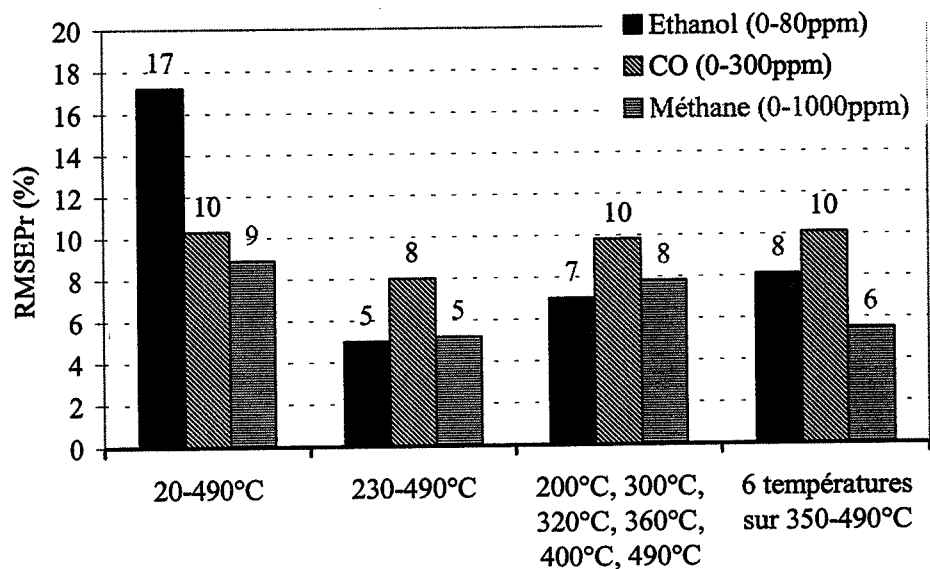


fig.34: Conductance fonction de la température.

La figure 35 confirme l'intérêt de ne pas utiliser toute la gamme de température et montre qu'il est aussi possible d'obtenir des résultats corrects avec seulement quelques conductances: soit mesurées à des températures caractéristiques des signatures comme celle du pic de l'éthanol (fig.34), soit réparties régulièrement sur le domaine des hautes températures.

Fig.35:

Influence du choix des conductances (ou températures) sur l'erreur de prédiction. Modèle à deux capteurs et prédictions avec un 3^{ème} capteur.



En conclusion, les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant la gamme 230°C-500°C. Mais s'il est nécessaire de diminuer le nombre de variables, par exemple pour l'utilisation d'un microcontrôleur (partie n°4 de ce chapitre), il peut être suffisant de n'utiliser que six températures sur la gamme 350°C-500°C.

3.4.3. Pré- traitements des X- et Y- variables

3.4.3.1 Centrage et normalisation

Le centrage par rapport à la moyenne et la normalisation par l'écart type sont deux opérations classiques de pré- traitement (chapitre 1). Dans notre cas d'étude, elles diminuent de quelques ppm l'erreur absolue (RMSEP).

Dans le cas de l'étalonnage et de la prédiction sur **un même capteur**, nous avons aussi effectué d'autres essais mais nous n'avons pas obtenus d'améliorations significatives des performances du modèle:

- Normalisation par la conductance sous air au palier de température pour tenir compte du facteur géométrique propre à chaque capteur.
- Normalisation par les valeurs sous air à chaque température, pour tenir compte de l'instabilité.
- Transformation en valeur logarithmique pour tenir compte des lois puissances mises en évidence au début de ce chapitre.

Par contre, la normalisation par la conductance sous air est efficace pour la portabilité du modèle, c'est à dire dans le cas de l'utilisation de plusieurs capteurs, comme nous l'avons déjà signalé.

3.4.3.2 Correction de non linéarité de $G=f(C)$

L'allure des graphiques de prédictions (concentrations prédites en fonction des concentrations de prédiction) et ceci plus particulièrement dans le cas du méthane, est caractéristique de la non linéarité (ex. fig.26) [36]. Au lieu de suivre la bissectrice, les points présentent une certaine concavité qui ne s'élimine pas en optimisant le nombre de facteurs. Ces erreurs de prédictions affectent essentiellement les plus hautes concentrations pour chaque gaz, ce qui va dans le même sens que les effets de non additivité et de non linéarité vu au début de ce chapitre.

Le nombre de facteurs est optimisé afin que le modèle offre les meilleures performances. Nous avons remarqué que lorsque celui-ci est faible, les points de prédiction présentent une concavité caractéristique de la non linéarité et de la sous modélisation (ex. fig.12, 13, 15, 26). Si le nombre de facteurs est égal au nombre de composant, alors PLS ne peut modéliser que les lois linéaires. La modélisation des non linéarités ne peut se faire qu'au prix de facteurs supplémentaires (ex. fig.22, 32) mais cela est parfois impossible (cas de sur- modélisation).

En annexe A, nous avons montré que si les courbes $G=f(C)$ peuvent être modélisées par un polynôme de degré deux, alors elles peuvent être modélisées par PLS. Il est alors nécessaire que les conductances forment un espace de dimension suffisante.

Par exemple, dans le cas d'un seul gaz, nous pouvons modéliser la relation $G=f(C)$ par un polynôme de degré deux (eq.11):

$$G = a C + b C^2 \quad \text{Eq.11}$$

En choisissant deux températures différentes, les courbes isothermes $G=f(C)$ déduites des courbes $G=f(T)$, ont des allures différentes (fig.36): l'une ne peut se déduire de l'autre par une transformation linéaire. Les deux variables de conductances ainsi obtenues $G_{320^\circ\text{C}}$ et $G_{490^\circ\text{C}}$ sont linéairement indépendantes et peuvent permettre de résoudre l'équation 11 à deux inconnues (a, b).

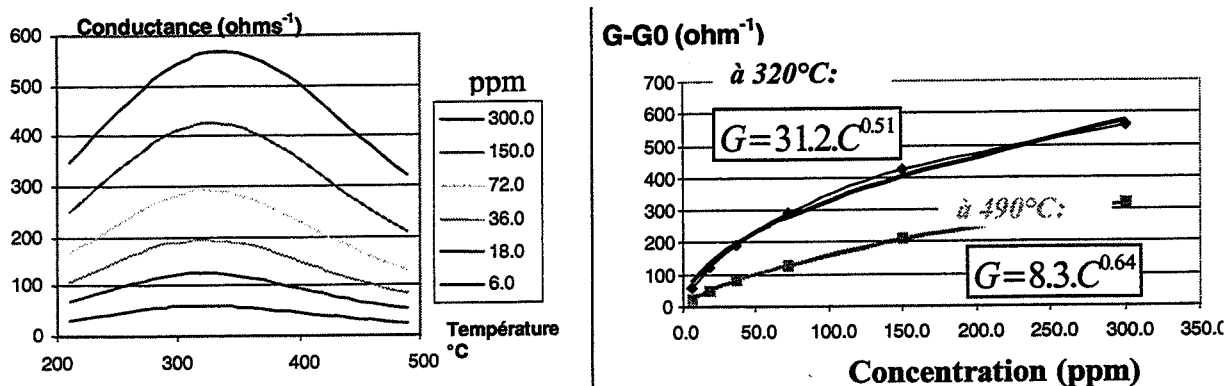


Fig.36: Exemple de variables de conductances isothermes linéairement indépendantes pour le cas du monoxyde de carbone.

Dans le cas de mélanges ternaires, un polynôme de degré deux contient neuf termes. Une modélisation par PLS nécessiterait alors un grand nombre de facteurs. Or un modèle trop complexe a tendance à amplifier les erreurs aléatoires de mesure. Effectivement, avec les méthodes d'optimisation du nombre de facteurs (chapitre 1), le nombre de facteur reste plutôt inférieur à 6. Au delà, les performances se dégradent.

Un pré- traitement est donc nécessaire pour corriger la non linéarité de la fonction $G=f(C)$ afin d'améliorer les performances du modèle élaboré avec PLS. Comme nous l'avons précisé au paragraphe précédent, nous avons effectué des essais avec différentes méthodes de normalisation sans améliorations significatives. En revanche, l'utilisation d'une loi de type puissance pour la concentration a amélioré les performances du modèle.

Dans le cas de mélanges ternaires, nous avons ainsi comparé les performances des modèles avec un plus grand nombre de facteurs et avec un pré- traitement de linéarisation approprié (fig.36bis). Ce pré- traitement découle des résultats de la modélisation physico-chimique présentée au début de ce chapitre. L'étalonnage a été ainsi effectué avec de nouvelles variables remplaçant les concentrations: $C^{0.7}$ pour la modélisation de l'éthanol et du monoxyde de carbone, $C^{0.4}$ pour le méthane.

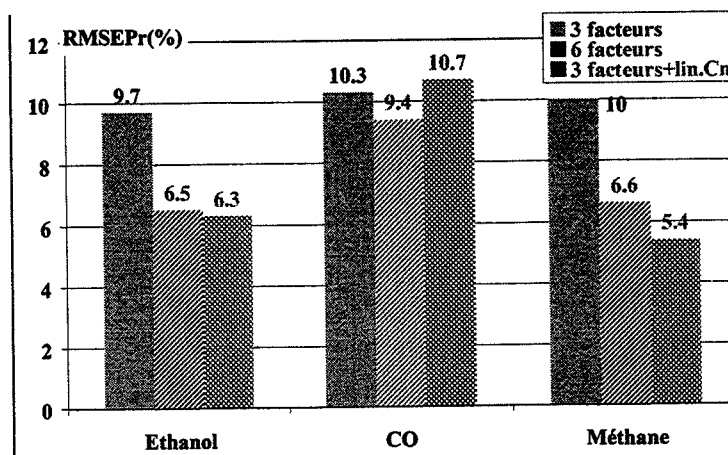
Fig.36bis:

Comparaisons sur un même jeu d'échantillons de prédiction, des modèles avec:

6 facteurs

3 facteurs,

3 facteurs et un pré- traitement C^n



Dans le cas de mélanges ternaires présentés sur la figure 36bis, le nombre optimal de facteurs est de 6 dans le cas générale et de 3 quand nous utilisons un pré- traitement. C'est pourquoi, nous avons choisi de comparer des modèles avec ces deux nombres de facteurs. En accord avec nos réflexions précédentes sur la prise en compte de la non linéarité par PLS, nous constatons effectivement sur la figure 36bis, qu'excepté pour le monoxyde de carbone, les RMSEPr diminuent si le nombre de facteurs augmente de 3 à 6 ou si nous utilisons un pré- traitement. Ceci montre une amélioration des performances des modèles pour la prédiction de l'éthanol et du méthane.

Toutefois, sachant qu'avec moins de facteurs un modèle amplifie moins les erreurs de mesure et qu'il est plus apte à effectuer de nouvelles prédictions, il sera donc préférable pour l'appareillage autonome de démonstration, d'utiliser ce pré- traitement de linéarisation pour corriger les effets de la non linéarité des données $G=f(C)$.

Nous avons aussi étudié d'autres algorithmes pour améliorer les performances du modèle comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

3.4.4. Autres algorithmes

3.4.4.1 Détermination de l'algorithme le plus performant par rapport à PLS

Nous avons utilisé les données expérimentales de quatre capteurs (SnO_2 fritté avec or "organométallique") obtenues pour différents mélanges ternaires secs dans le cas de l'étude sur la portabilité du modèle: 16 échantillons pour l'étalonnage du modèle à deux capteurs, deux fois plus pour la phase de prédiction utilisant les conductances d'un troisième capteur. Nous avons alors appliqué les différents algorithmes (Fig.37) que nous avons présentés au premier chapitre:

- CLS ("classic least square"), méthode classique de régression linéaire.
- PCR ("principal component regression"), méthode d'analyse de facteurs.
- ANNs ("artificial neural networks"), réseaux de neurones.

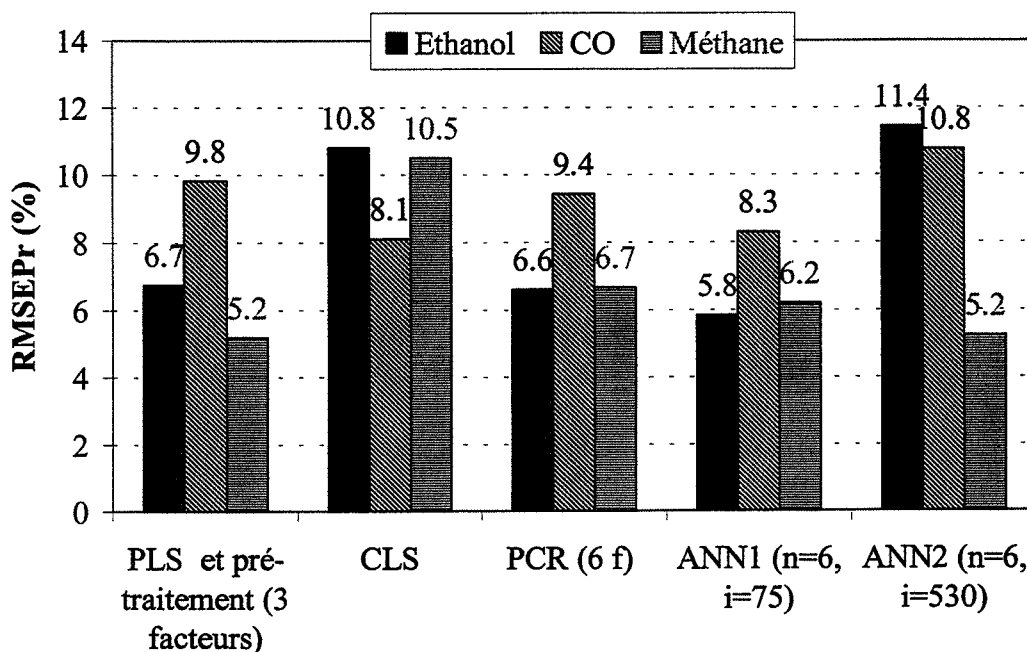


Fig.37: Comparaison des différents algorithmes. N: nombre de neurones de la couche intermédiaire (ANN), i: le nombre d'itérations (ANN), f: le nombre de facteurs (PLS)

A part CLS, cité pour mémoire, nous remarquons que les prédictions sont sensiblement les mêmes (fig.37). PCR a besoin d'un nombre de facteurs plus important (6 facteurs) pour atteindre les performances de PLS avec un pré- traitement de linéarisation (3 facteurs) et cela uniquement pour le monoxyde de carbone et l'éthanol. Par contre, les réseaux de neurones améliorent légèrement les performances du modèle. Cependant, nous avons remarqué qu'un même jeu d'échantillons pouvait conduire à élaborer deux réseaux de neurones différents. Il est alors possible d'obtenir un réseau performant (ANN1) comme un réseau aux résultats médiocres (ANN2): le nombre "n" de neurones de la couche intermédiaire a été fixé à 6 et le nombre "i" d'itérations a été optimisé sur le jeu de validation pour donner les meilleures performances.

PLS et ANNs sont donc les méthodes les plus appropriées pour notre présente étude de détection de gaz dans des mélanges ternaires d'éthanol, CO et méthane. Les réseaux de neurones semblent cependant souffrir de non répétabilité.

3.4.4.2 Les réseaux de neurones

Comme précédemment pour l'étude du pré- traitement, nous nous sommes intéressés aux réseaux de neurones afin d'améliorer éventuellement les performances obtenues avec la méthode PLS. La structure et l'algorithme étant complètement différents, nous avons pris soin de présenter à chaque fois ces deux techniques en parallèle.

Comme le montre la figures 37, cette technique augmente les performances du modèle par rapport à ceux obtenues par PLS, en tenant mieux compte de la non linéarité de $G=f(C)$. Mais ce gain est beaucoup plus faible si nous comparons avec les résultats de PLS et un pré- traitement approprié. En outre, les réseaux de neurones souffrent d'autres inconvénients par rapport à PLS:

- Il leur est difficile de détecter un événement inconnu. Contrairement à PLS, l'analyse des résidus ou autres méthodes n'est ici pas possible. Il est nécessaire de créer une structure plus complexe comme le propose Gnani et al [68], qui revient à comparer les résidus des neurones d'entrée.
- Il est difficile d'optimiser les principaux paramètres à cause de la non répétabilité des réseaux que nous avons observés.

En fait, nous avons procédé comme pour PLS, en effectuant une première étude selon les optimisations fixées dans la littérature (chapitre 1): une seule couche [65], un nombre limité de neurones [98], l'utilisation de momentum et d'un taux d'apprentissage adaptable (adaptable learning rate). Nous avons alors obtenus des résultats à peine meilleurs qu'avec PLS. Aussi avons nous essayé d'optimiser le nombre de neurones en comparant les RMSEP appliquées au données précédentes. Nous n'avons pas trouvé de point de convergence (fig.38) quelque soit le gaz. Au contraire, les valeurs semblent aléatoires.

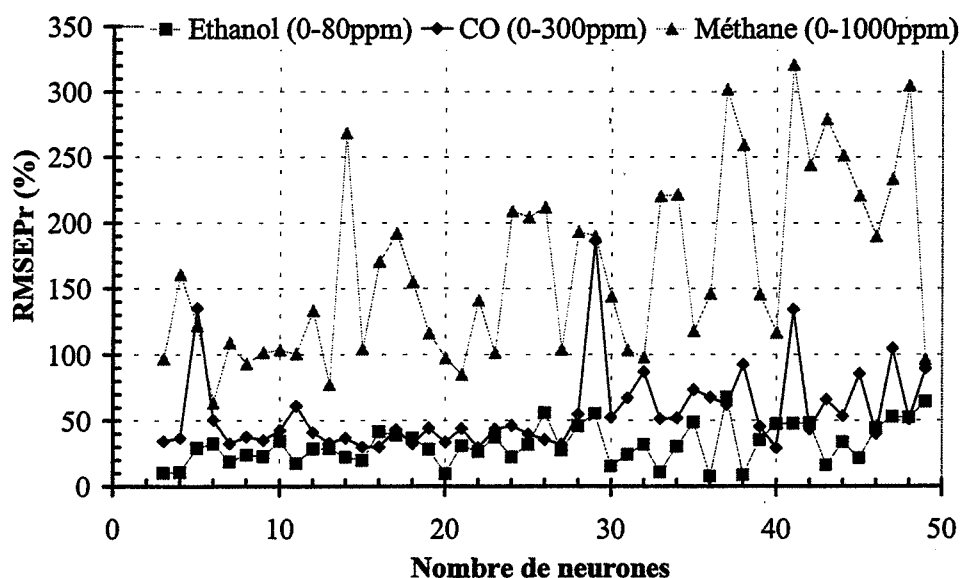


Fig.38: Détermination du nombre optimum de neurones selon l'erreur de prédiction RMSEPr.

De plus, en répétant 100 fois les mêmes modèles avec exactement les mêmes paramètres et en les appliquant sur les mêmes données, une étude nous confirme ce caractère aléatoire après une journée continue de calculs (Pentium II à 300 MHz). Ceci rend l'optimisation difficile.

Cette non répétabilité qui a été confirmée sur d'autres données, provient certainement de l'initialisation aléatoire des poids W_i et Offset B_i du réseau (chapitre 1). Or d'après la littérature [41], le caractère aléatoire est nécessaire à la technique de rétro propagation. Il lui permet d'une part de pouvoir converger, c'est à dire de pouvoir déterminer les paramètres du réseau de neurones (poids et offset entre chaque cellule de couches successives) et d'autre part de le faire plus vite.

Finalement l'utilisation préférentielle de PLS dans le cadre de notre étude, se justifie a posteriori pleinement devant celle des réseaux de neurones à cause de cette non répétabilité et de la difficulté de pouvoir détecter des anomalies.

4. APPLICATION DU CONCEPT A UN APPAREILLAGE PORTABLE DE DEMONSTRATION.

Afin de valider nos travaux, il nous a semblé intéressant de réaliser un prototype utilisant ce concept de la détection quantitative de gaz par un microcapteur et à l'aide des méthodes de chimiométrie.

Nous présenterons ici son principe et son mode de fonctionnement. Un test en ligne du banc automatique de mesures validera sa faisabilité dans les conditions expérimentales de laboratoire tandis qu'un second test montrera une évaluation des limites de détection du prototype en conditions réelles.

4.1. conception

Dans le cadre de l'étude sur l'optimisation des variables, nous avons montré que seulement quelques conductances mesurées sur un seul capteur (à différentes températures), suffisent à obtenir des résultats satisfaisants pour des applications de détection du méthane dans un mélange ternaire d'éthanol, de monoxyde de carbone et de méthane. Le fait de restreindre le nombre

d'information (6 températures) détériore en fait assez peu les performances du modèle. Cette optimisation permet d'imaginer des temps de réponses plus rapides que pour une acquisition de toutes les conductances sur une grande gamme de températures car:

- Le temps d'acquisition est moins long pour moins de températures.
- Les conductances sont seulement acquises dans le domaine des hautes températures où la réversibilité des phénomènes est plus rapide.

Il s'agit ici de réaliser un dispositif autonome et portable. Après un étalonnage adéquate sur le banc de mesure, le but est de pouvoir déterminer des concentrations sans être relié au banc automatique de tests. Dans cette optique, nous avons associé plusieurs éléments au capteur (fig.39):

- Une petite pompe (débit maximal de 20 l_n/h) et un système de régulation de débit permettent d'amener avec un débit contrôlé, l'air de l'atmosphère extérieure dans une enceinte en verre où se trouve le capteur.
- Un système annexe a été ajouté pour permettre d'avoir un signal de référence ("blanc") qui pourra éventuellement servir pour limiter les dérives dans le temps. Il s'agit de filtrer l'air pour obtenir toujours le même gaz. Un gel de silice élimine l'humidité. Une charge de purafil® transforme le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. Et deux charges de charbon actif piègent hydrocarbures, dioxyde d'azote et monoxyde de carbone. Ce système a été prévu uniquement pour des applications à long terme afin de s'affranchir de la dérive sous air. Pour l'étude de faisabilité présentée ici, son utilisation n'a pas été nécessaire.
- Un microcontrôleur gère le chauffage cyclé et régulé, l'acquisition de la conductance du capteur ainsi que la liaison avec un ordinateur.
- Un ordinateur portable récupère les signaux via une liaison série et applique un modèle lors de la phase de prédiction. A terme, la prédiction sera directement intégrée dans le microcontrôleur. L'ordinateur permet aussi une visualisation des différents paramètres: conductances, concentrations, résidus de modélisation. Les différents programmes d'étalonnage et de prédiction sont toujours développés sous LabVIEW® [79].

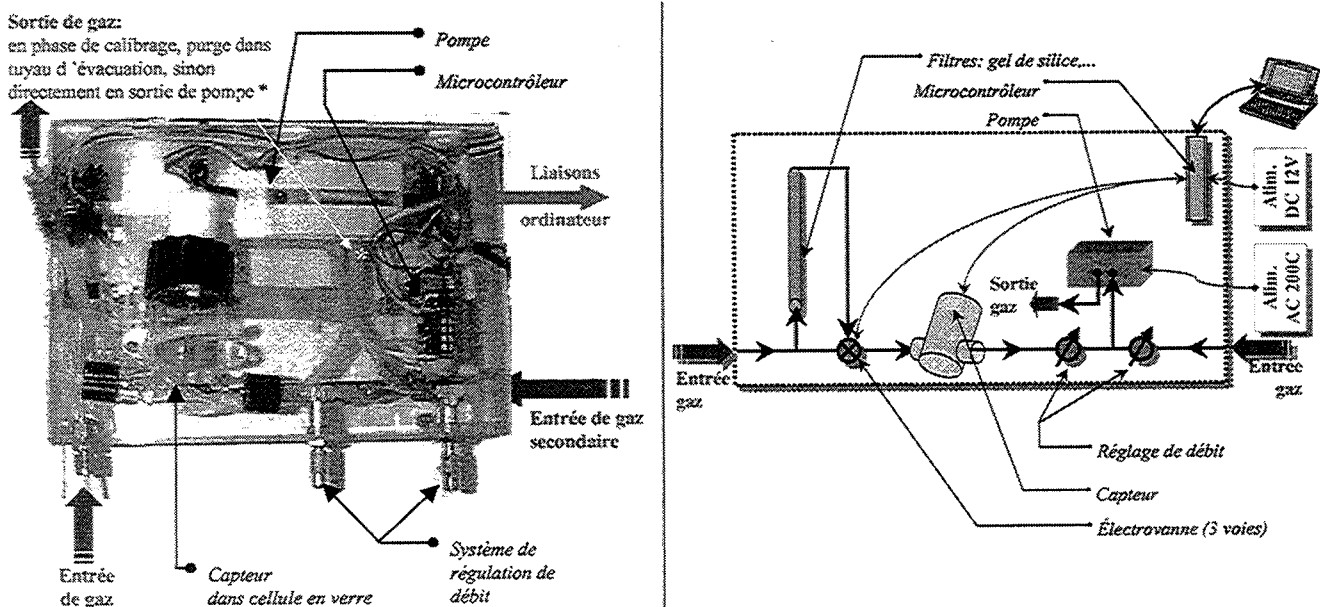


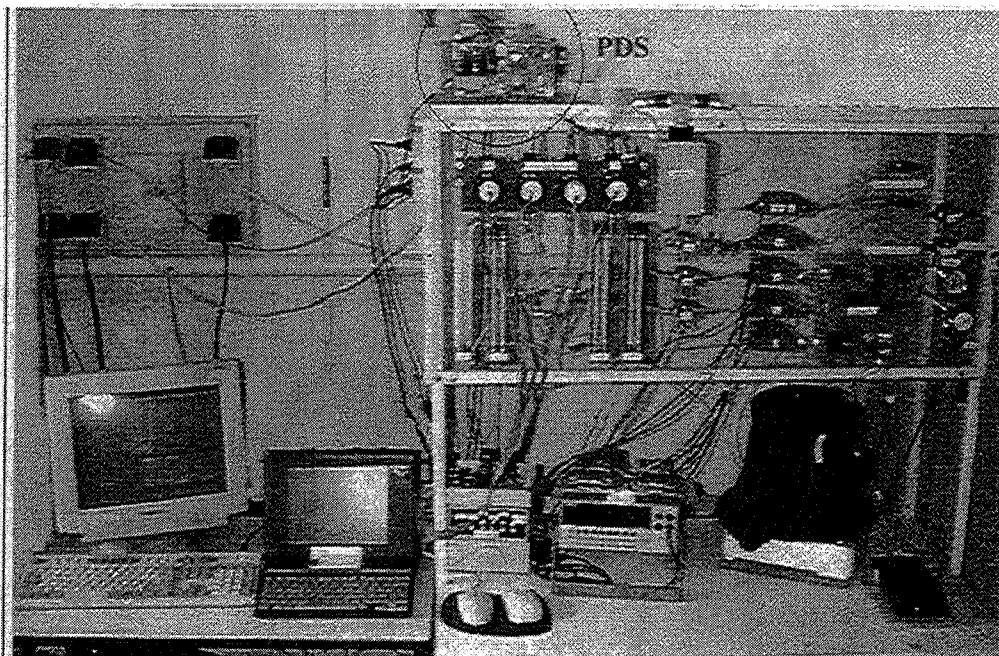
Fig.39: Dispositif portable de démonstration

4.2. Mode de fonctionnement

Nous utilisons le banc de tests (chapitre 2) pour générer des concentrations connues de gaz. Le dispositif portable est mis à la place d'une des quatre cellules de mesures utilisées précédemment (fig.40). Les deux appareillages fonctionnent en parallèle: le banc de test pour générer les mélanges connus de gaz et le dispositif portable pour mesurer et acquérir les conductances.

Fig.40:

Dispositif portable (PDS) en sortie du banc de test et piloté par un ordinateur portable.

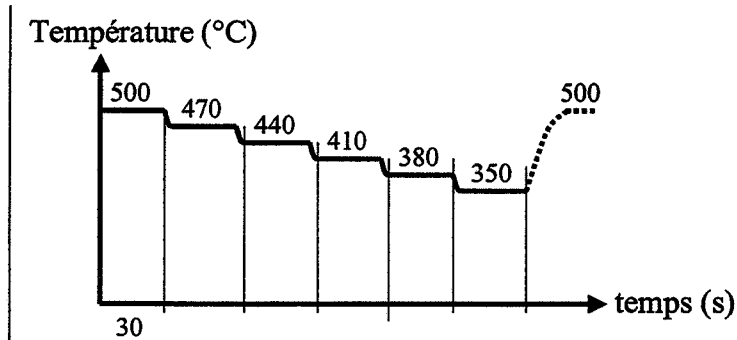


Pour le banc de test, les temps de cycles sont déterminés afin obtenir une atmosphère stabilisée au dessus du capteur (chapitre 2). Nous effectuons toujours des passages alternés mélanges de gaz puis air.

Pour le dispositif portable, nous avons fixé à 6 le nombre de températures de chauffage: 500, 470, 440, 410, 380 et 350°C (fig.41). Chacune est maintenue 30 secondes, valeur arbitraire qui pourra être optimisée dans de prochaines applications. Il s'agit du temps nécessaire pour obtenir une bonne stabilisation des concentrations au dessus du capteur. Le dispositif effectue en continu tous ces paliers de températures. La mesure de conductance se fait en continu mais seule la valeur de fin de palier est conservée.

Fig.41:

Cycle de température de chauffage: 6 températures pour notre étude de faisabilité.



L'étalonnage se faisant avec des mélanges générés par notre banc de tests, il a fallu limiter le débit à 6 l_n/h (débit maximal) en réglant les vannes du dispositif portable (fig.39). Il suffit ensuite de synchroniser l'ordinateur de gestion du banc avec celui du système afin de pouvoir associer les signaux de conductances avec les concentrations de gaz.

Nous avons effectué deux études en utilisant ce mode de fonctionnement: un test de faisabilité en ligne du banc de mesure et un test en conditions réelles.

4.3. Test en ligne du banc automatique de mesures

Le premier test de faisabilité consiste à tester notre dispositif dans les mêmes conditions que lors de l'étalonnage du modèle.

Nous avons ainsi réalisé un étalonnage de **mélanges binaires d'éthanol (0-80ppm) et de méthane (0-1000ppm) avec une humidité variable (humidité relative =20-40%)**. Comme précédemment, nous avons quadrillé l'ensemble des domaines de concentrations mais avec une plus grande précision, c'est à dire avec un plus grand nombre d'échantillons (44 au total):

- 4 mesures sous air (concentrations égales 0)
- 5 concentrations différentes d'éthanol (2 mesures à chaque fois)
- 5 concentrations différentes de méthane (2 mesures à chaque fois)
- 20 concentrations différentes de mélanges éthanol- méthane (2 mesures à chaque fois).

L'humidité a été générée par un bain d'eau thermostaté. La variation d'humidité relative est de 20 à 40%.

Pour la phase de prédiction, nous avons généré au hasard deux fois plus d'échantillons que pour la phase de l'étalonnage. Une modélisation à l'aide de PLS nous permet de valider ce mode de fonctionnement en ayant des résultats comparables à ceux obtenus sur le banc de tests (fig.43). Remarquons toutefois que les points de prédiction présentent une certaine courbure (ligne rouge) au lieu d'être le long de la bissectrice, ce qui dénote un comportement non linéaire pas suffisamment modélisé. Un pré- traitement de linéarisation s'impose.

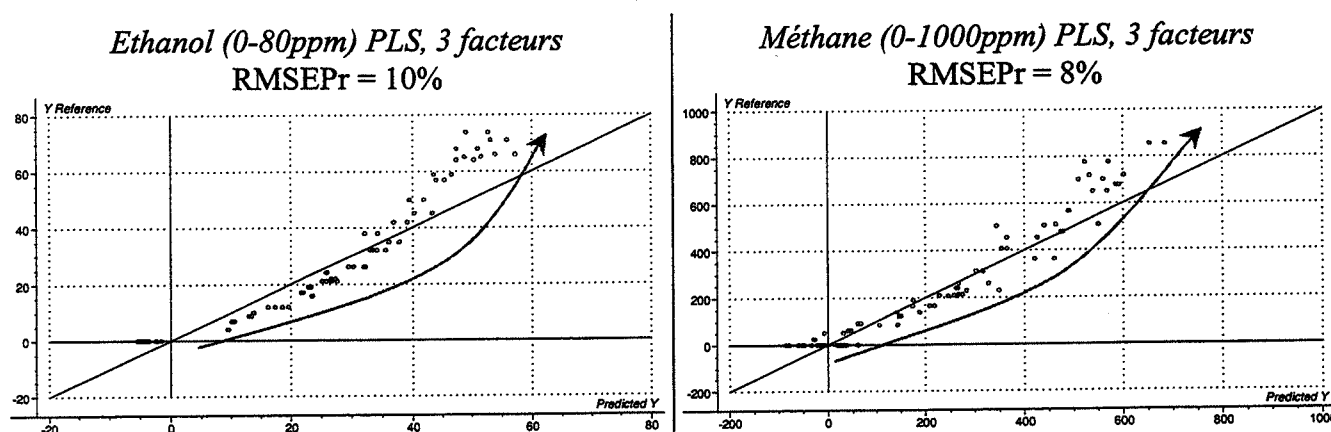


Fig.43: Résultats de prédiction sur 80 mélanges d'éthanol et de méthane.

4.4. Test de fuites de méthane en présence d'éthanol dans un local

Il s'agit maintenant d'établir la faisabilité en conditions réelles. Quelques données changent:

- l'air synthétique (N_2 , O_2 , humidité) devient l'air ambiant d'un local (N_2 , O_2 , humidité, CO_2 ,...). En fait, il a été montré au chapitre 1, qu'il y a peu de différence à condition de tenir compte de l'humidité.
- fluctuations des gaz à proximité du dispositif: champ de concentrations non homogène. Il est impératif que les concentrations varient peu pendant toute la durée d'un cycle. Il a donc été

nécessaire de réaliser un réservoir tampon, réacteur simplifié d'homogénéisation (fig.44), placé en amont de l'entrée du dispositif portable. Avec un débit fixé à 6 l_n/h sur le dispositif portable, le volume du réservoir tampon est assez grand pour permettre d'avoir une même concentration au dessus du capteur pendant les trois minutes (6 fois 30 secondes) d'acquisition des conductances.

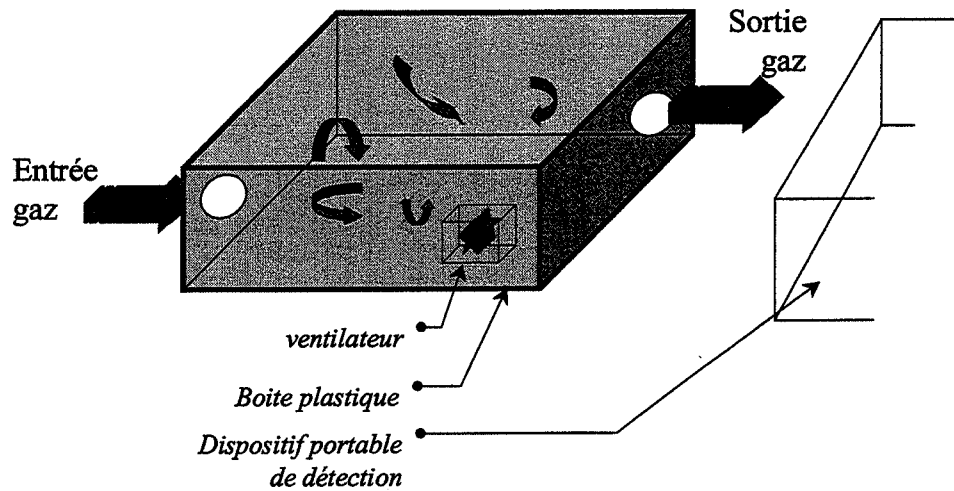


Fig.44: Réacteur simplifié d'homogénéisation du gaz

Nous avons utilisé les mêmes données d'étalonnage que pour le test précédent mais la prédiction est effectuée sur un autre capteur. Afin d'améliorer la portabilité du modèle, nous utilisons le signal normé de conductance (conductance mesurée rapporté à la conductance mesurée du capteur sous air à 480°C, lors du dernier "blanc"). Nous avons aussi amélioré le modèle en utilisant PLS (centrage, normalisation) et un pré- traitement de linéarisation sur les concentrations (loi de type puissance): il s'agit en fait de la racine carrée de la concentration, loi facile à implémenter dans le microcontrôleur.

En conditions réelles, il a été aussi nécessaire d'utiliser des analyseurs de gaz, branchés sur cette boîte d'homogénéisation afin de valider nos prédictions: un détecteur à photo ionisation pour la détection de l'éthanol et un explosimètre à fil chaud pour le méthane.

Nous avons obtenus d'assez bons résultats comme le montre la figure 45. Dans le cadre de test sur quatre heures, nous avons une bonne corrélation entre les concentrations mesurées par les appareillages classiques et celles prédites par notre dispositif, que ce soit pour une unique fuite d'éthanol, de méthane et surtout un mélange des deux composants. Nous avons aussi pu vérifier que des variations d'humidité relative (30%-80%) avaient peu d'influence sur les valeurs des concentrations calculées. Ceci est encourageant si nous considérons que le modèle a permis de détecter les deux gaz pour des concentrations bien au delà des gammes utilisées lors de l'étalonnage.

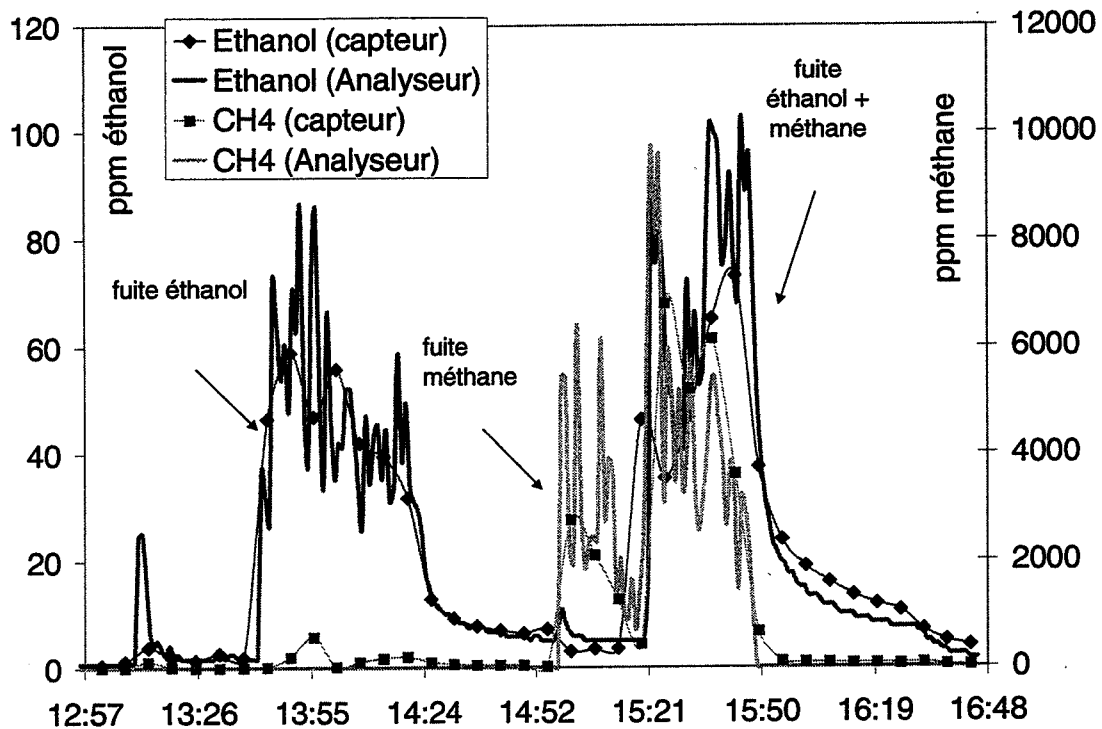


Fig.45: Comparaisons des concentrations d'éthanol et de méthane, mesurées par des détecteurs classiques et notre prototype portable. Expérience faite sur 4 heures.

Cet essai de faisabilité prouve que ce type de mesure doit pouvoir être utilisé dans un proche avenir. On conçoit ainsi tout l'intérêt que représentent les méthodes d'analyse multivariées employées en exploitant le signal d'un seul capteur à base de SnO_2 fritté. Il est cependant bien évident que ce type d'application ne trouvera un développement industriel que dans la mesure où la stabilité dans le temps des capteurs sera mieux maîtrisée, avec par exemple un apprentissage de la dérive.

5. CONCLUSIONS

L'essentiel des résultats présentés dans ce chapitre a été obtenu avec des capteurs à base de **micro barreaux de SnO_2 fritté avec une couche d'or "organométallique"**. Nous avons testés ces capteurs quatre à quatre sur le banc automatique de tests avec différents mélanges gazeux d'éthanol, de monoxyde de carbone et de méthane.

Une étude approfondie de la **relation expérimentale $G=f(T,C)$** a confirmé son caractère **non linéaire** dans le cas de mélanges de gaz ou de gaz purs. A température donnée, la conductance se présente plutôt sous la forme d'une loi de type puissance C^n . En présence de vapeur d'éthanol, il semble même exister un effet de promotion aux faibles concentrations.

Nous avons tout d'abord cherché à élaborer un **modèle physico-chimique** dont les paramètres ont été ajustés par itération successive en utilisant la méthode simple des moindres carrés. Cette modélisation permet effectivement la détermination de concentration dans le cas de gaz purs ou de mélanges à faibles concentrations (domaine où les conductances sont additives). Cependant ce modèle de connaissance ne tolère pas les fluctuations du signal, causées par un événement inconnu comme l'humidité ou un autre gaz. Dans la littérature, la solution proposée jusqu'à présent est généralement de développer des capteurs très sélectifs pour les mélanges de plus de deux gaz.

Les **techniques d'analyse multivariables**, plus globales, s'avèrent plus performantes. Elles nécessitent toutefois des signatures de gaz distinctes. Nous avons résumé dans un tableau l'essentiel des résultats obtenus que nous préciserons ensuite (tableau 4).

Tableau 4: Résumé des résultats de l'application des méthodes d'analyse multivariables.

| RMSEPr (%) | Ethanol (0-80ppm) | CO (0-300ppm) | Méthane (0-1000ppm) |
|---|----------------------|------------------|------------------------|
| Un seul capteur (PLS, conductances mesurées entre 20°C et 490°C) | 10.6 | 9.4 | 8.9 |
| Portabilité du modèle (PLS, 230°C-490°C). Modèle à 2 capteurs, prédictions sur le 3 ^{ème} | 5 | 8 | 5 |
| Stabilité (PLS): dérive des prédictions sur 20 jours | +20.2 | +20.5 | +0.4 |
| Optimisation: PLS, pré- traitement par une loi de type C^n (comparaison par rapport au cas non optimisé) | +0 | +2 | -1 |
| Optimisation: ANNs (comparaison par rapport au 1 ^{er} cas) | -1 | 0 | -1 |

L'essentiel des résultats de chimiométrie a été obtenu avec la méthode "**Partial least square**" (PLS2). Bien que matricielle et donc linéaire, cette technique a donné des résultats satisfaisants, comparables à ceux obtenus dans le meilleur des cas par les réseaux de neurones. Par une **analyse simple des résidus de conductances**, PLS a permis de détecter des événements inconnus, ce qui permet d'évaluer la justesse de chaque prédiction. Si les résidus sont grands par rapport à ceux obtenus lors de la phase d'étalonnage, cela signifie que la prédiction risque d'être fausse. Nous avons d'ailleurs défini **un critère de seuil égal à deux fois le maximum des valeurs absolues des résidus de conductances**.

La reproductibilité des capteurs n'étant pas parfaite, nous avons envisagé la **portabilité du modèle d'un capteur à l'autre** pour pouvoir satisfaire de futures applications industrielles. La normalisation de la conductance par la valeur de la conductance sous air à 490°C ($G/G_{\text{air}(490^\circ\text{C})}$) ainsi que la réalisation de modèles avec deux ou trois capteurs, peuvent permettre la prédiction des concentrations de gaz avec un autre capteur non utilisé pour l'étalonnage.

Quant à la **prédiction sur plusieurs jours**, les performances ne sont que moyennement satisfaisantes. Seule la détection du méthane reste stable sur trois semaines (au minimum). Une étude complémentaire, centrée sur la stabilité sera nécessaire à l'avenir.

Nous avons aussi fait une tentative **d'optimisation au niveau du choix des X- variables**. La connaissance des conductances, à une température comprise entre 230°C et 490°C, permet en effet de construire un modèle plus performant que celui créé en utilisant l'ensemble des signaux pour toute la gamme de température. L'hypothèse que nous avançons est qu'en dessous de cette température, les phénomènes d'adsorption –désorption sont beaucoup plus lents. Le signal de conductance à un instant "t" prend alors en compte les phénomènes présents (instant t) et passés (instant t-1). Une autre modélisation nous a conduit à ne prendre que quelques températures. La prédiction du monoxyde de carbone et du méthane, toujours en mélange ternaire avec l'éthanol, est ainsi peu différente avec un modèle à partir de six températures, comprises entre 300°C et 490°C. Ceci présente un grand intérêt pour les développements futurs d'applications industrielles.

Un **pré- traitement tenant compte du caractère non linéaire de $G=f(C)$** améliore aussi les résultats. Le meilleur utilise une loi de type puissance pour les concentrations de gaz (C^n). Par contre, l'utilisation des **réseaux de neurones** en appliquant la rétro propagation de l'information (une fonction de transfert en logarithme d'une fonction sigmoïde, un taux d'apprentissage adaptable, un momentum, une seule couche intermédiaire et une initialisation de type Nguyen et Widrow [41]), ne permet pas d'amélioration satisfaisante des performances.

Nous avons en effet réalisé une étude plus complète sur les réseaux de neurones comme la détermination du nombre de neurones de la couche intermédiaire mais les résultats ne nous ont pas semblés corrects à cause de leur caractère non répétable. Un même réseau avec les mêmes paramètres, précédemment énumérés, donne ainsi des résultats à chaque fois différents. Ce phénomène est lié à l'initialisation aléatoire des poids et offsets. Ce caractère aléatoire est nécessaire à la convergence et à la rapidité d'apprentissage du modèle.

Enfin, nous avons **montré la faisabilité de l'application hors laboratoire, du concept de détection de gaz par microcapteur à base de SnO_2 et chimiométrie**. Un dispositif portable de détection est opérationnel et ses performances ont été validées dans le cas de la **détection quantitative de méthane en présence d'éthanol et humidité**. Nous avons utilisé les signaux d'un seul capteur à six températures différentes. La modélisation a été effectuée avec PLS et un pré- traitement de linéarisation. Nous avons montré la portabilité du modèle en utilisant le signal normé de la conductance. Le changement de capteur se fait ainsi sans un nouveau étalonnage. La principale difficulté réside encore dans la dérive des signaux au cours du temps qui empêche jusqu'à présent la prédiction sur plusieurs semaines, malgré la possibilité de faire périodiquement des mesures de référence sous air sec.

CONCLUSION GENERALE

Les capteurs de gaz de type SnO_2 souffrent d'un manque de sélectivité. Pour compenser cette relative défaillance, nous avons appliqué des méthodes d'analyse multivariables basées sur l'exploitation des variations des signaux de conductance des capteurs à différentes températures. Pour cela, nous avons mené une **étude la plus complète possible** dans le cas particulier de la détermination quantitative de concentrations dans des mélanges ternaires de vapeur d'éthanol (0-80ppm), de monoxyde de carbone (0-300ppm) et de méthane (0-1000ppm) dilués dans de l'air synthétique sec ou humide.

La réalisation de nos propres capteurs a permis d'évaluer l'impact prépondérant du développement des capteurs sur l'amélioration des performances du modèle. La stabilité dans le temps et la reproductibilité des signaux de conductance $G=f(T)$ sont ainsi nécessaires pour une bonne utilisation des méthodes d'analyse multivariables. Nous avons atteint cet objectif par la réalisation de **capteurs à base de micro- barreaux de SnO_2 fritté avec des couches épaisses sérigraphiées d'or organométallique**. Ceux-ci présentent en effet des signatures distinctes selon chaque gaz. Leur **reproductibilité** peut vraisemblablement être encore améliorée. **Après 10 jours de fonctionnement**, ces capteurs ont présentés une stabilité dans le temps suffisante pour pouvoir appliquer les méthodes d'analyse multivariables.

La réalisation de **capteurs en couches minces** devait théoriquement permettre d'améliorer la reproductibilité des capteurs et par suite la portabilité des modèles. Cet objectif n'a pas pu être complètement atteint avec nos couches de SnO_2 obtenues par évaporation réactive. En effet, les courbes $G=f(T)$ ne sont actuellement pas assez différentes. Toutefois, l'utilisation de couches minces superficielles de platine ou d'autre catalyseur devrait permettre leur utilisation dans un futur proche.

En marge de l'objectif de faisabilité de l'application des méthodes d'analyse multivariables, l'importance des études expérimentales réalisés nous a permis de constituer une importante **base de données** sur le développement de capteurs et de bien répertorier les effets liés à l'environnement et aux conditions d'utilisation du banc automatique de mesures, spécialement développé pour cette étude.

Plusieurs lots de capteurs ont été réalisés. L'étude de la reproductibilité des capteurs d'un même type et surtout l'étude de l'évolution dans le temps des performances de ces capteurs, en particulier des courbes $G=f(T)$, nous a permis de sélectionner certaines séries de capteurs (micro barreaux frittés de SnO_2 avec une couche d'or organométallique posés sur des substrats chauffant de type "bâton" ou "bouteille"). Ces capteurs ont été utilisés ensuite pour l'établissement des modèles par les méthodes d'analyse multivariables.

Les **réseaux de neurones** (ANNs) sont généralement préférés aux méthodes telles que "**Partial Least Square**" (PLS) pour modéliser les phénomènes non linéaires. Nous avons cependant montré que PLS permet de modéliser rigoureusement des lois non linéaires, notamment des polynômes dans certaines conditions et moyennant des facteurs (ou variables latentes) supplémentaires. Il peut ainsi modéliser de façon satisfaisante la conductivité de nos capteurs. Le gain apporté par l'utilisation des ANNs est faible. En outre, nous avons rencontré un problème gênant de **répétabilité** liée au caractère aléatoire de l'initialisation des neurones. Un même jeu de données d'étalonnage peut ainsi aboutir à des réseaux différents qui n'auront pas les mêmes performances.

PLS possède en outre un autre avantage que nous avons exploité. Cet algorithme permet en effet d'invalidier la prédiction en cas d'événements non survenus lors de l'étalonnage par un **examen des résidus de conductances**. Bien que les réseaux neuronaux puissent être légèrement plus performants dans certains cas, il apparaît que dans le cadre de notre étude, PLS est donc un algorithme intéressant par sa facilité d'utilisation, sa répétabilité et la facilité avec laquelle on peut l'implanter dans un microcontrôleur.

En utilisant PLS, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir une certaine **stabilité après environ une vingtaine de jours** de fonctionnement. En fait, si la dérive des prédictions est faible pour le méthane, elle est légèrement plus importante pour l'éthanol et se dégrade fortement pour le monoxyde de carbone. Notons d'ailleurs que la prédiction avec le monoxyde de carbone est généralement moins performante, sans doute parce que sa courbe caractéristique $G=f(T)$, située entre celles des deux autres gaz, est moins marquée.

Dans l'objectif d'une application industrielle, il est peu intéressant de créer un modèle pour chaque capteur. L'utilisation des signaux de deux capteurs ou une normalisation par un niveau de conductance caractéristique à chaque capteur, permettent d'obtenir un **modèle portable**, c'est à dire utilisable sur tout un lot de capteurs.

Nous avons montré aussi que l'**utilisation d'une partie de la gamme de température** (230°C-490°C) ou d'un **pré- traitement de linéarisation** sur les concentrations (application d'une loi de type C^n) améliorent les performances du modèle. Nous pouvons ainsi déterminer les concentrations de mélanges ternaires **sur quelques jours** avec une erreur (RMSEP) de **4 ppm pour la détermination de l'éthanol (0-80ppm), 24 ppm pour le monoxyde de carbone (0-300ppm) et de 50 ppm pour le méthane (0-1000ppm)**, ce qui est inférieur aux seuils des alarmes généralement définis pour ces gaz: 50 ppm pour le CO et 10 000 ppm pour le méthane.

Nous soulignerons aussi les originalités de la présente étude par rapport à la plupart des recherches menées actuellement sur l'application des méthodes d'analyse multivariées pour la détection de gaz:

- Utilisation d'un seul capteur
- Utilisation du signal de conductance en descente de température pour X- variable
- Utilisation préférentielle de "Partial least square" et d'un pré- traitement de linéarisation de type C^n
- Etude de mélanges ternaires secs et humides.
- Etude de la justesse des prédictions (analyse des résidus)
- Etude de la portabilité du modèle

Nous avons pu enfin appliquer ce concept de détection quantitative par microcapteurs et chimométrie à un **dispositif portable de démonstration**. Nous avons utilisé seulement six températures de fonctionnement d'un seul capteur, l'algorithme PLS, une linéarisation (pré-

traitement de type C^n) et une normalisation par la conductance sous air à 500°C pour chaque capteur (portabilité). Dans le cadre de simulation de fuites d'éthanol et de méthane dans un local (comme une cuisine), les résultats ont déjà montré une bonne corrélation entre les performances du dispositif développé et celles d'autres appareillages classiques d'analyse de gaz, ceci sans influence de l'humidité.

La principale limitation actuelle est liée à la stabilité dans le temps des capteurs. Aussi le futur challenge consistera à obtenir des capteurs présentant des signaux stables à long terme pour permettre la réalisation d'un système industriel. Les développements se feront tant sur le capteur que sur le mode de fonctionnement (cycle thermique ou isotherme). Une étude de modélisation de la dérive pourrait aussi être envisagée.

Enfin, si nous avons volontairement travaillé avec nos propres capteurs car ceux-ci présentaient des signatures $G=f(T)$ sous gaz bien distinctes, il est évident que les prolongements futurs de cette étude devront aussi portés sur l'utilisation de ces modélisations avec **des capteurs disponibles sur le marché et produits de façon industrielle**. Le choix de ces capteurs se fera sur le meilleur compromis entre des signatures sous gaz suffisamment distinctes et une bonne stabilité dans le temps.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **D.E Williams, P. Mc. Gechin.** *A review of solid state gas sensors and monitors.* AERE Harwell, Oxfordshire, Oct. 1983.
- [2] **S. Roy Morisson.** *Semiconductor gas sensors.* Sensors and Actuators, 2,(1982), 329-341.
- [3] **N. Yamazoe.** *The state of the art of chemical gas sensor in Japan.* XX^{ème} réunion du club CMC2, Nov. 1998, Saint- Etienne.
- [4] **T. Seiyama.** *Chemical sensors – current state and future outlook.* Chemical sensor technology, 1, (1988), 1-13.
- [5] **T. Seiyama, H. Kato, K. Fujiski, M. Nagatami.** Analytic chemical. 1962, 34, 1502.
- [6] **A. Chiba.** *Development of the TGS gas sensor.* Chemical sensor technology, 4, 1992, 1-18.
- [7] **C. Pijolat.** *Microcapteurs de gaz élaborés à partir de matériaux solides.* Les capteurs chimiques. CMC2 édition spéciale, 1996-97, 63-81.
- [8] **W. Göpel.** *Chemical imaging : I. concepts and visions for electronic and bioelectronic noses.* Sensors and actuators, B 52, 1998, 125-142.
- [9] **P.K. Clifford, D. T. Tuma.** *Characteristics of semiconductor gas sensors: I. steady state gas response.* Sensors and actuators, 3, 1998-83, 233-254.
- [10] **Proposals to a consortium dealing with modelling of SnO₂- based sensors, on one W. Göpel's initiative.** <http://people.ipc.uni-tuebingen.de/~nicolae/proposal.htm>
- [11] **P. Breuil.** Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels. Thèse. Saint- Etienne, 1989.
- [12] **K. Takahata.** *Tin dioxide sensors – development and applications.* Chemical sensor technology, 1, 1988, 39-55.
- [13] Encyclopédie des gaz. Air liquide, division scientifique, Elsevier, 1976.

- [14] S.Vincent. Influence du pré- traitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin. Application à la détection du méthane. Thèse. Saint-Etienne. 1992.
- [15] R. Lalauze. *Interactions gaz –solide. Les capteurs chimiques*, CMC2 édition spéciale, 1996-1997, 28-38.
- [16] C. Pijolat. Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection de gaz. Thèse d'état. Grenoble. 1986.
- [17] An introduction to chemisorption and catalysis by metals. Oxford university press, 1983
- [18] G. Heiland, D. Kohl. *Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors.* Chemical sensor technology, 1, 1988, 15-38.
- [19] H. Meixmer, U. Lampe. *Metal oxide sensors.* Sensors and actuators, B 33, 1996, 198-202.
- [20] N. Yamazoe, N. Miura. *Some basic aspects of semiconductor gas sensors.* Chemical sensor technology, 4, 1992, 19-42.
- [21] M. Egashira, Y. Shimizu. *Gas- sensing characteristics of oxide whiskers.* Chemical sensor technology, 3, 1991, 1-17.
- [22] L. Bruno. Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur CVD. Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection de gaz. Thèse. Saint- Etienne. 1994.
- [23] Les capteurs chimiques. Édition spéciale CMC2 (club microcapteurs chimiques), 1996.
- [24] M. S. Dutraive. Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. nature des défauts et influence du mode d'élaboration. Thèse. Saint- Etienne. 1996.
- [25] M. Sauvan. Amélioration de la sélectivité de couches minces de dioxyde d'étain par des couches superficielles en vue de la réalisation de micro- capteurs. Thèse. Saint-Etienne. 1999.
- [26] A. Richardt, A. M. Durand. La pratique du vide et des dépôts de couches minces. Édition In fine.
- [27] R. Lalauze, J. C. Le Thiesse, C. Pijolat, M. Soustelle. *SnO₂ gas sensor – effects of SO₂ treatment on electrical property of SnO₂.* Solid state ionic, 12, 1984, 453-.
- [28] D. Giradin, F. Berger, A. Chambaudet, R. Planade. *Modelling of SO₂ detection by tin dioxide gas sensors.* Sensors and actuators, B 43, 1997, 147-153.
- [29] N. Yamazoe. *New approaches for improving semiconductor gas sensors.* Sensors and actuators, B 5, 1991, 7-19.
- [30] S. R. Morisson. *Selectivity in semiconductor gas sensors.* Sensors and actuators, B 12, 1987, 425-440.

- [31] U. Weimar, K. D. Schierbaum, W. Göpel, R. Kowalkowski. Pattern recognition methods for gas mixture analysis: application to sensor arrays based upon SnO₂. Sensors and actuators, B 1, 1990, 93-96.
- [32] P. Lanteri et R. Longerey. *Chimiométrie: outils du XX^{ème} siècle, méthodes du XXI^{ème} siècle?* Chimométrie 97. Lyon. 1997.
- [33] Forum de discussion de "International Chemometrics Society": ICS-L@UMDD.UMD.EDU
- [34] K.V Mardia, J.T. Kent, J.M. Bibby. Multivariate Analysis. Academic Press. ISBN 0.2.471252.5
- [35] H. Martens, T. Næs. Multivariate calibration. John Wiley & Sons. (1989).
- [36] The Unscrambler ® (versions 6.0 et 6.1), User's guide, et son logiciel associé. CAMO AS (Norway).
- [37] N. Perdreau. Système multicapteurs de gaz de type semiconducteur : étude de faisabilité de la détermination de concentration de plusieurs gaz par analyse multivariable. DEA. Saint- Etienne. 1996
- [38] K. Gieck. Formulaire technique. 9^{ème} édition française revue et complétée. Gieck Vorlag D-7100 Heilbronn /N (1990).
- [39] D. Jouan-Rimbaud et al. *Comparaison de techniques de calibration multivariée appliquées à des données de spectrométrie proche infrarouge*. Chimométrie'97, expériences et modèles. Lyon. 1997.
- [40] A. J. Maren, C. T. Harston, R. M. Pap. Handbook of neural computing applications. Academic Press Inc. 1990.
- [41] H. Demuth, M. Beale. Neural Network Toolbox User's Guide. (module complémentaire du logiciel Matlab® de "The Math Works Inc".)
- [42] F. Despagne, D.L. Massart. *Application de réseaux neuronaux pour la calibration multivariée en spectrométrie proche infrarouge*. Chimométrie'97, expériences et modèles. Lyon. 1997.
- [43] N. Perdreau, C. Pijolat, P. Breuil. *Application of Multivariate Analysis to Gas Detection with thermally cycled Semiconductor Sensors system*. Eurosensors XIII, Den Haag, The Netherlands. 1999.
- [44] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel. *Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures*. Eurosensors XII. 1998.
- [45] *European standard for electrical apparatus for the detection of combustible gases in domestic premises*. Draft prEN 50194.
- [46] *Specification for carbon monoxide detectors (electrical) for domestic use*. BS 7860, British standard, 1996
- [47] J. W. Gardner, P. N. Barlett. *A brief history of electronic noses*. Sensors and Actuators B, 18-19 (1994), 221-220.

- [48] H. Ulmer, j. Mitrovics, G. Noetzel, U. Weimar, W. Göpel. *Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems*. Sensors and Actuators B, 43 (1997), 24-33.
- [49] G. Huyberechts, P. Szecowba, J. Roggen, B.W. Licznarski. *Simultaneous quantification of carbon monoxide and methane in humid air using a sensor array and an artificial neural network*. Sensors and Actuators B, 45 (1997), 123-130.
- [50] U. Hofer, G. Sulz, A. Felske, H. Böttner, E. Wagner. *Natural-gas detection in domestic premises by means of SnO₂ thin film sensor arrays*. Sensors'97 congress, Nürnberg 1997.
- [51] G. Faglia, F. Bicelli, G. Sberceglieri, P. Maffezzoni, P. Gubian. *Identification and quantification of methane and ethyl alcohol in an environment at variable humidity by hybrid array*. Sensors and Actuators B, 44 (1997), 517-520.
- [52] E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J.E. Sueiras, X. Correig. *Transient response of thick-film tin oxide gas-sensors to multicomponent gas mixtures*. Sensors and Actuators B, 47, (1998), 104-112.
- [53] K. Brudzewski. *An attempt to apply Elman's neural-network to recognition of methane pulses*. Sensors and Actuators B, 47, (1998), 231-234.
- [54] G. Meiser, S. Kiefer, J. U. Meyer. *Eine vergleichende Untersuchung von Auswerteverfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung von Gasmischungen mit Gassensor-Arrays*. Sensors'97 congress, Nürnberg 1997.
- [55] S. Beling, G. Bläser, J. Bock, L. Heinert, M. Traxler, D. Kohl. *Signal conditioning for semiconductor gas sensors being used as detectors in gas-chromatographs and similar applications*. Sensors and Actuators B, 52, (1998), 15-22.
- [56] A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J. W. Gardner, W. Göpel. *Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors*. Sensors and Actuators B, 43, (1997), 45-51.
- [57] L. Holmstrom et al. *Neural and statistical classifiers- taxonomy and two case studies*. IEEE Trans. Neural networks, 8 (1), 1997.
- [58] P. Corcoran, P. Lowery, J. Anglesea. *Optimal configuration of a thermally cycled gas sensor array with neural network pattern recognition*. Sensors and Actuators B, 48, (1998), 448-455.
- [59] M. Hubin, Y. Taright, S.G. Lee. *Multisensor smart microsystem for supervision of accidental atmospheric pollution*. Sensors'97 congress, Nürnberg, 1997
- [60] S. W. Moore, J. W. Gardner, E. L. Hines, W. Göpel, U. Weimar. *A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis*. Sensors and Actuators B, 15-16, (1993), 344-348.
- [61] F. Sarry, V. Debrito, M. Lumbreras. *Qualitative analysis of carbon dioxide and R134a forane by using two similar TGS 832 gas sensors*. Eurosenors XII congress, 1998.
- [62] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J. E. Sueiras, X. Correig. *Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array*. Sensors and Actuators B, 41, (1997), 13-21.
- [63] T. Nakamoto, N. Okazaki, T. Mornzumi. *High speed active gas/odor sensing system using adaptive control theory*. Sensors and Actuators B, 41, (1997), 183-188.
- [64] B. Yea, T. Osaki, K. Sugahara, R. Konishi. *The concentration-estimation of inflammable gases with a semiconductor gas sensor utilizing neural networks and fuzzy inference*. Sensors and Actuators B, 41, (1997), 121-129.

- [65] **Z. Wang, J. N. Hwang, B. Kowalski.** *Chemnets: theory and application*. Analytical chemistry, vol.67, n°9, 1995.
- [66] **D. S Vlachos, D. K. Fragoulis, J. N. Avaritsiotis.** *An adaptive neural network topology for degradation compensation of thin film tin oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B, 45, (1997), 223-228.
- [67] **J. Gutiérrez, J. Getino, M. C. Horrillo, L. Arés, J. I. Robla, C. Garcia, I. Sayago.** *Use of tin oxide sensor arrays for VOCs mixtures monitoring*. Sensor'97 congress, Nürnberg, 1997.
- [68] **D. Gnani, V. Guidi, M. Ferroni, G. Faglia, G. Sberveglieri.** *High-precision neural pre-processing for signal analysis of a sensor array*. Sensors and Actuators B, 47, (1998), 77-83.
- [69] **T. Eklöv, I. Lundström.** *Gas mixture analysis using a distributed chemical sensor system*. Eurosensors XII congress, 1998.
- [70] **P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, . H. J. Ache.** *Multisensor microsystem for contaminants in air*. Sensors and Actuators B, 33, (1996), 72-76.
- [71] **T. Takada.** *A new method for gas identification using a single semiconductor sensor*. Sensors and Actuators B, 52, (1998), 45-52.
- [72] **A. Zeppenfeld, K. Ingrisch, M. Bauer, I. Denk, B. Ziegenbein, G. Riehl, H. Holland, T. Weigold. H. Potthast. B. Schumann.** *Chemical sensor for CO/NO_x detection in automotive climate control systems*. Sensors'97 congress, Nürnberg, 1997.
- [73] **G. Horner, C. H. R. Hierold.** *Gas analysis by partial model building*. Sensors and Actuators B, 2, (1990), 173-184.
- [74] **K. K. Shukla, R. R. Das, R. Dwivedi.** *Adaptive resonance neural classifier for identification of gases/odours using an integrated sensor array*. Sensors and Actuators B, 50, (1998), 194-203.
- [75] **C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis.** *Effect of surface catalysts on the long-term performance of reactively sputtered tin and indium oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B, 42, (1997), 95-101.
- [76] **J. Mitrovics, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel.** *Sensor systems for gas and odor analysis: improvements by combining several transducer principles*. Eurosensors XII congress, 1998.
- [77] **J. Mitrovics, U. Weimar, H. Ulmer, G. Noetzel, W. Göpel.** *Hybrid modular sensor systems: a new generation of electronic noses*. Sensor'97 congress, Nürnberg, 1997.
- [78] **P. E. Keller et al.** *Electronic noses and their applications*. IEEE Northcon/Technical applications conference, TAC'95, Portland, 1995.
- [79] **LabVIEW™** (versions 3.1 et 5.1), logiciel de National Instruments.
- [80] **Handbook of chemistry and physics.** 78th edition. CRC Press, Inc.
- [81] **D. P. Lucero.** *Performance characteristics of permeation tubes*. Analytical chemistry, vol.43, n°13, 1971, 1744-.

- [82] **F.P Scaringalli, A. E. O'Keeffe, E. Rosenberg, J. P. Bell.** *Preparation of known concentrations of gases and vapours with permeation devices calibrated gravimetrically.* Analytical chemistry, vol.42, n°8, 1970, 871-.
- [83] **J.C. Miller and J.N. Miller.** Statistics for analytical chemistry. 2nd edition. John Wiley & Sons.
- [84] **M. Neuilly et J.C. Courtier.** *Vocabulaire de l'analyse. Erreurs et incertitudes de mesure.* Techniques de l'ingénieur. P100.
- [85] **M. Neuilly.** *Erreurs de mesure.* Technique de l'ingénieur. R280.
- [86] **K. Ihokura.** *Tin oxide gas sensor for deoxidising gas.* New materials & new processes, vol.1 (1981).
- [87] **N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama.** *Interactions of tin dioxide with O₂, H₂O and N₂.* Surface Science 86 (1979), 335-344.
- [88] Brevet français n°F91 14358
- [89] Brevet européen n°89 420 003 9
- [90] Rapport du contrat "Demost". *Development of fabrication technology for the production of metal oxide based sensors :influence of preparation parameters an electrical performances of films.* 1992.
- [91] **Y.Nakamura.** *Stability of the sensitivity of SnO₂- based elements in the field.* Chemical Sensor Technology. (2). 1989.
- [92] **Y.Matsuura, K.Takamata, K.Ihokura.** *Mechanism of gas sensitivity change with time of SnO₂ gas sensors.* Sensors and Actuators B, 14 (1988), 223-232.
- [93] **P. Altainz, J. Goschmick, S. Ehrmann, H. J. Ache.** *Multisensor microsystem for contaminants in air.* Sensors and actuators, B 33, 1996, 72-76.
- [94] **M. Soustelle.** Modélisation macroscopique des transformations physicochimiques. Éd. Masson, Paris, 1990
- [95] Matlab®, logiciel, (versions 3 et 5.3). The Math Works Inc. Avec les modules complémentaires ("toolbox"): "neural network", "chemometrics", "signal", et "optimisation".
- [96] **S. De Vries, C. J. F. Ter Braak.** *Prediction error in partial least squares regression: a critique on the deviation used in The Unscrambler.* Chemometrics and intelligent laboratoring systems, 30, 1995, 239-245.
- [97] **M. Høy, K. Steen, H. Martens.** *Review of partial least squares regression: prediction error in Unscrambler.* Chemometrics and intelligent laboratoring systems, 44, 1998, 123-133.
- [98] **R. P. Gorman, T.J. Sejnowski** (1988). *Analysis of hidden units in a layered network trained to classify sonar targets.* Neural networks, 1, 75-89.

ANNEXES

A.

Justification de l'emploi de PLS pour modéliser la relation non linéaire Conductance électrique d'un capteur – Concentration d'un gaz.

D'un point de vue général, toute fonction continue et dérivable peut être approchée par une série de polynômes. Le degré de ce polynôme sera d'autant plus grand que:

- La fonction sera complexe (fortes courbures, points d'inflexions,...)
- La modélisation sera précise.

Il suffit donc de montrer que toute relation polynomiale peut être rigoureusement linéarisée et donc modélisée par un algorithme linéaire comme PLS. L'erreur réside alors dans l'approximation de la fonction par un polynôme et dans la modélisation du polynôme par PLS.

Démontrons le pour un cas simple appliqué à notre étude de capteur de gaz.

Hypothèses:

- Un seul gaz à la concentration C
- Un seul capteur à la conductance G
- Approximation de la relation par un polynôme d'ordre 2 entre les deux (eq.1)

$$G = a_1 C + a_2 C^2 \quad \text{Eq.1}$$

Démonstration:

Si considère maintenant deux températures de travail, nous obtenons alors (eq.2):

$$\begin{cases} G(T_1) = b_{11} C + b_{12} C^2 \\ G(T_2) = b_{21} C + b_{22} C^2 \end{cases} \quad \text{Eq.2}$$

En choisissant des températures de travail adéquates, c'est à dire pour lesquelles les variables $G(T_1)$ et $G(T_2)$ sont indépendantes, le système précédent est inversible, c'est à dire que le déterminant $b_{11} b_{22} - b_{21} b_{12}$ est non nul. Cependant, nous pouvons remarquer que cette condition d'indépendance n'est pas toujours respectée: elle ne le sera pas si $G(T_1)$ et $G(T_2)$ sont proportionnelles pour toutes les concentrations. Il faut donc que $G(T_1)$ et $G(T_2)$ varient de façon "suffisamment différente".

Dans ce cas, nous obtenons alors (eq.3):

$$C = \frac{b_{22}G(T_1) - b_{12}G(T_2)}{b_{11}b_{22} - b_{21}b_{12}} \quad \text{Eq.3}$$

CQFD

Nous obtenons ainsi une relation linéaire entre la concentration et deux conductances à deux températures: $C = A G(T_1) + B G(T_2)$.

Ce principe est naturellement généralisable à d'autres techniques d'obtention de conductances, comme une conductance pour chaque capteur. En outre, l'équation est de plus en plus complexe selon l'ordre du polynôme nécessaire et aussi selon le nombre de gaz en présence. Par exemple, pour deux gaz de concentrations Y et Z, il faut ajouter des termes croisés (eq.4).

$$G = aX + bZ + cXZ + dX^2 + eZ^2 \quad \text{Eq.4}$$

Or dans le cas de l'utilisation de PLS, il faudra pour une modélisation correcte, au moins autant de facteurs qu'il y a de variables indépendantes et ce nombre pourrait devenir relativement grand. Il pourra donc être plus intéressant de linéariser le signal par une loi mieux adaptée avant la modélisation: par exemple, un pré- traitement des données en utilisant une loi de type puissance α C^β (chapitre 4).

B.

Détails de la formule de "deviation" utilisé avec l'algorithme PLS [36]

Selon Martens [35], cette valeur déterminée de façon empirique donne une indication sur la justesse des prédictions. Ce paramètre est basé sur les résidus de X- variables et de Y- variables. Si sa valeur est importante, il est fort probable que la prédiction sera fausse.

1. Notations

| | |
|-------------|--|
| I_c | nombre d'échantillons utilisés pour l'étalonnage |
| J | nombre de Y- variables (concentrations) |
| K | nombre de X- variables (conductances à différentes températures) |
| i, j, k | indices d'échantillon, de composé (gaz) et de conductances |
| A | nombre de facteurs |
| Y | Valeur réelle des Y- variables |
| \tilde{Y} | Valeur prédite des Y- variables |
| RX_k | Résidus des X- variables |
| α | Paramètre égal à 1 si le modèle est centré et à 0 sinon. |

2. Formule dans le cas de prédiction sur des échantillons différentes de ceux de l'étalonnage

Nous pouvons calculer la "deviation" sur Y de la façon suivante :

$$Y_{dev} = \sqrt{\frac{\text{Résidus } Y_{\text{calibrage}}}{2} \left(\frac{\text{Résidus } X_{\text{prédiction}}}{\text{Résidus } TOTAL X_{\text{calibrage}}} \right) + \frac{1}{I_c}}$$

Avec :

$$\text{Résidus } Y_{\text{calibrage}} = \frac{1}{I_c - \alpha} \sum_{j=1}^J (\tilde{Y}_j - Y_j)_{\text{calibrage}}^2$$

$$\text{Résidus } X_{\text{prédiction}} = \frac{1}{K - \alpha} \sum_{k=1}^K (RX_k)_{\text{prédiction}}^2$$

$$\text{Résidus } TOTAL X_{\text{calibrage}} = \frac{1}{I_c} \sum_{i=1}^{I_c} \frac{1}{K - \alpha} \sum_{k=1}^K (RX_k)_{\text{calibrage}}^2$$

C.

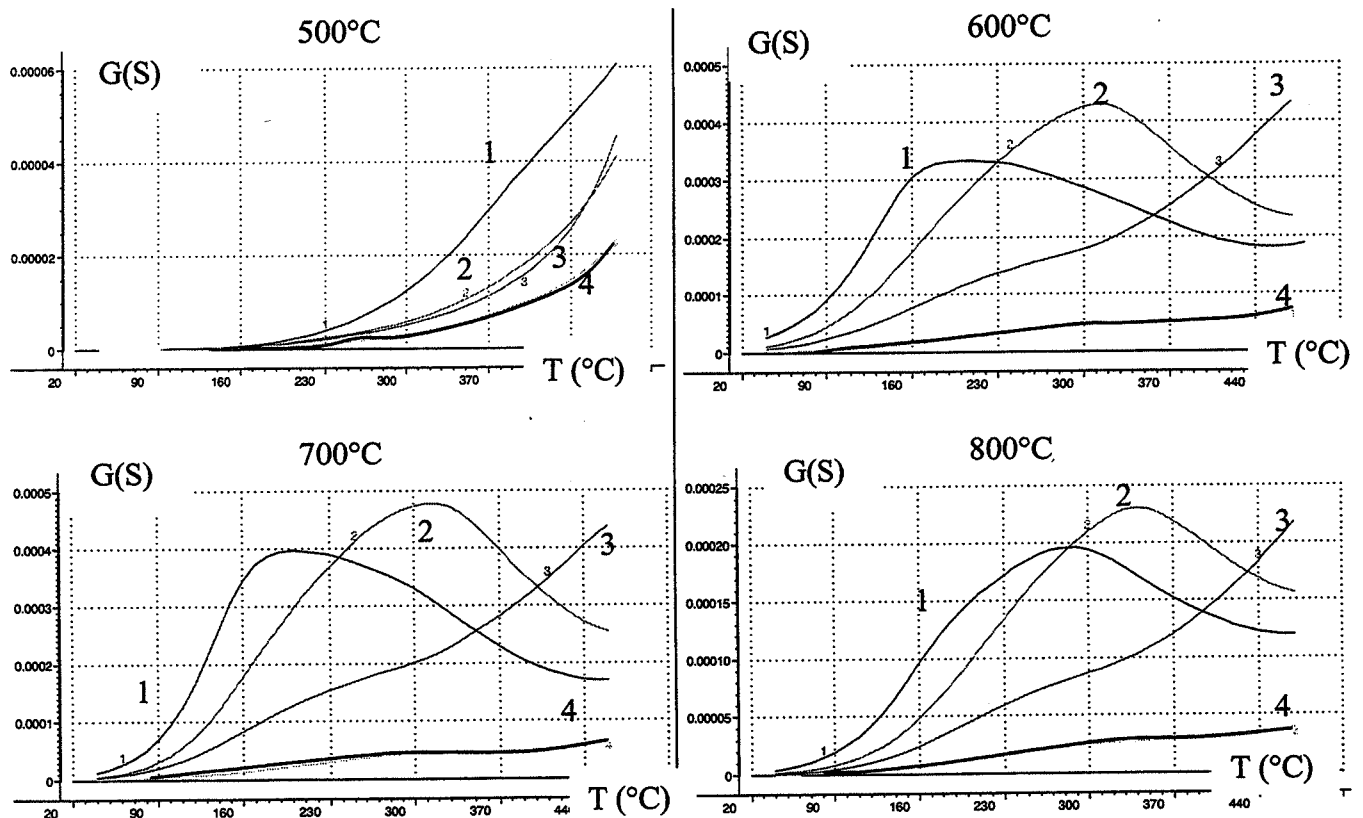
Capteurs à base de microbarreaux fritté de SnO_2

Optimisation de la température de recuit de la pâte d'Or organométallique

Le but est d'obtenir des signatures au allures distinctes selon les gaz: courbes à maximum pour l'éthanol et le CO avec des pics positionnés à des températures différentes, courbe sans maximum pour le méthane. Nous fixons le temps de recuit à 30 minutes et le mode de refroidissement à un refroidissement lent (four arrêté, porte fermé, pendant une nuit). Nous cherchons à optimiser la température de recuit.

Courbes Conductance (Ω^{-1}) fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$):

- (1) éthanol à 45ppm,
- (2) CO à 300ppm,
- (3) méthane à 1000ppm et
- (4) air



Au vu de ces différents résultats, il semble que la température de recuit idéal soit comprise entre 600°C et 700°C.

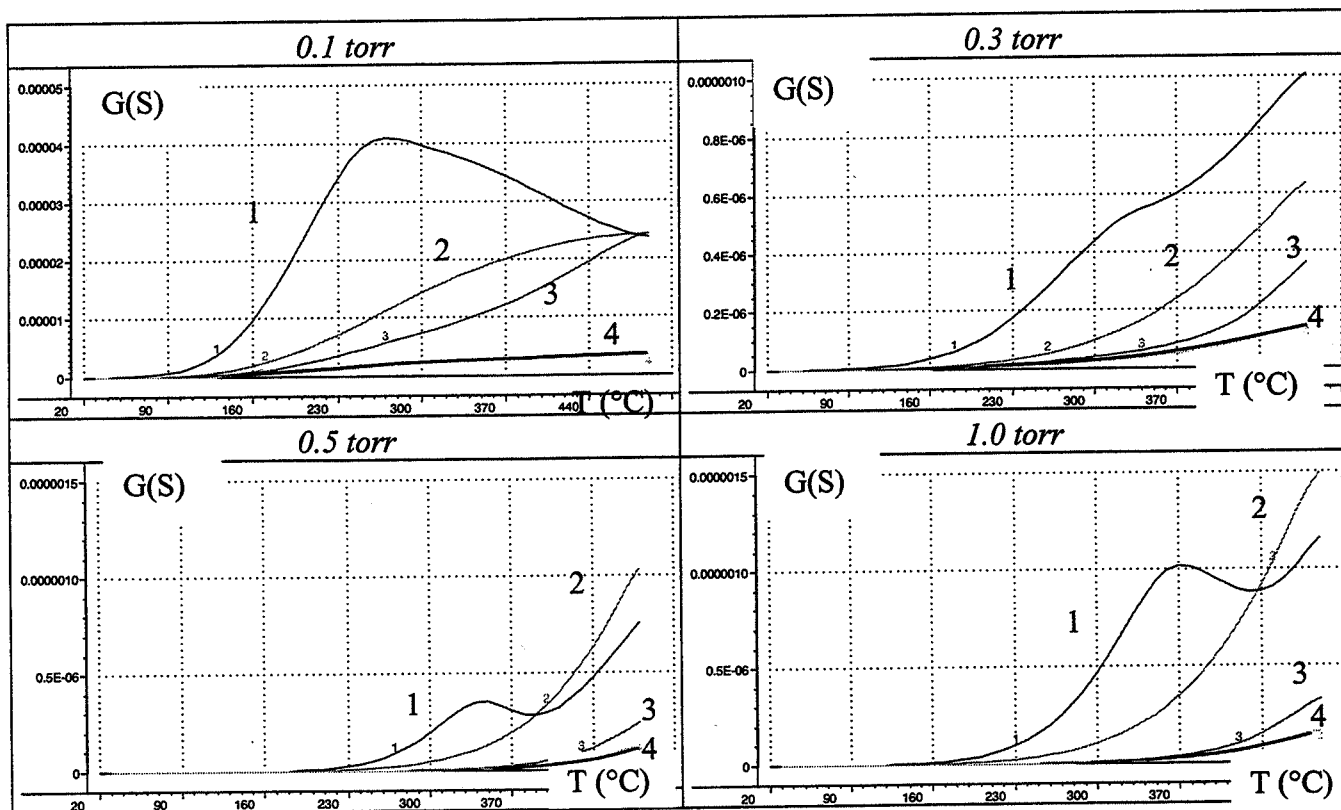
D.

Capteurs à base de couches minces de SnO_2 obtenues par évaporation réactive: Optimisation de la pression totale de dépôt

Le but est d'obtenir des courbes aux allures distinctes pour chaque gaz.

Paramètres fixés:

- $P_{\text{O}_2} = 0.06 \text{ Torr}$
- d (distance substrat- source) = 3.7 cm
- m (masse d'étain à évaporer) = 100 mg.



Conductance (Ω^{-1}) fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).

(1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air.

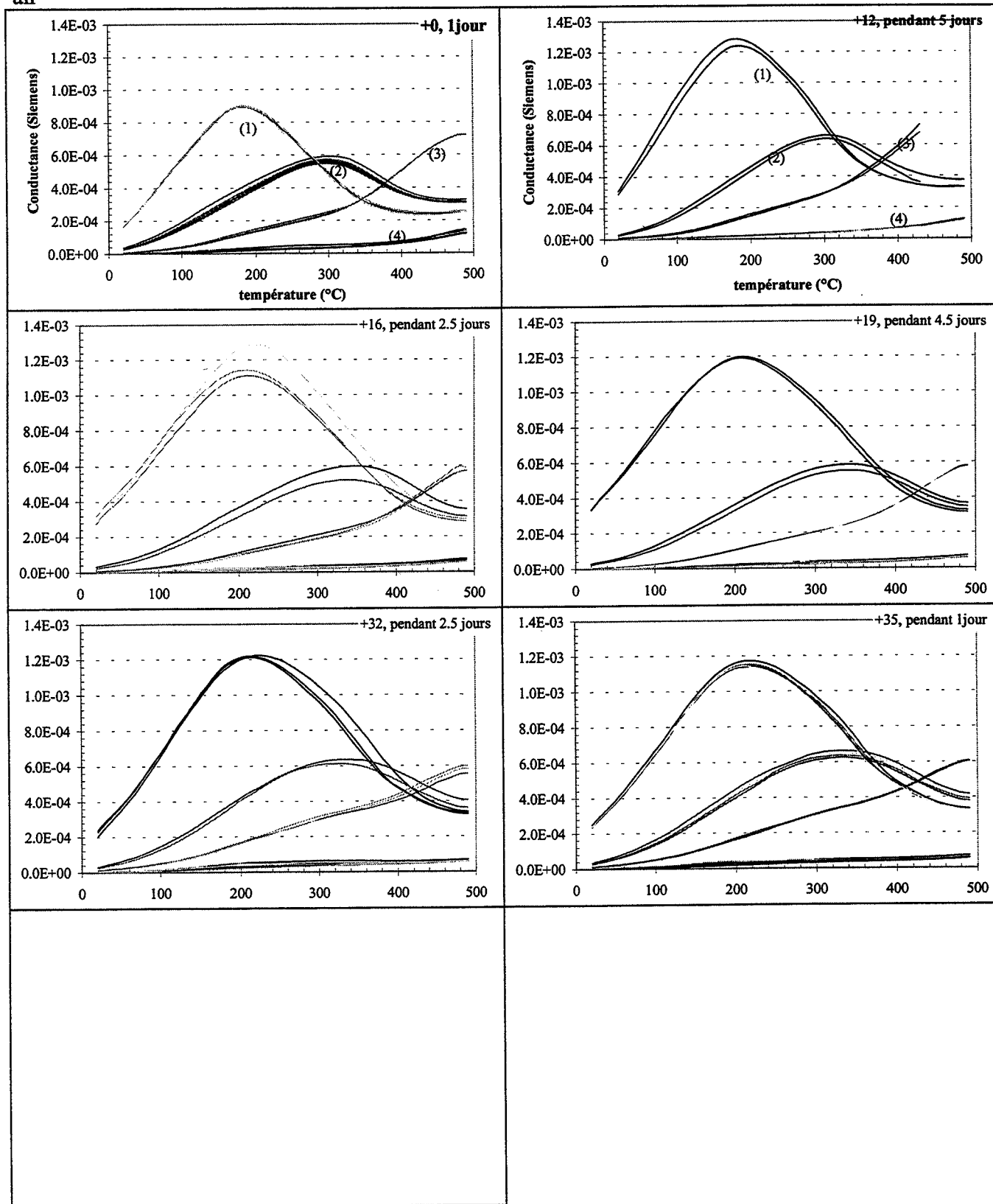
Le pression totale optimale est donc égale à 0.1Torr.

E.

Capteurs à base de microbarreaux fritté de SnO_2 (Or organométallique)

Evolution au cours du temps des signatures

Suivi des signatures sous (1) éthanol à 80ppm, (2) CO à 300ppm, (3) méthane à 1000ppm et (4) air



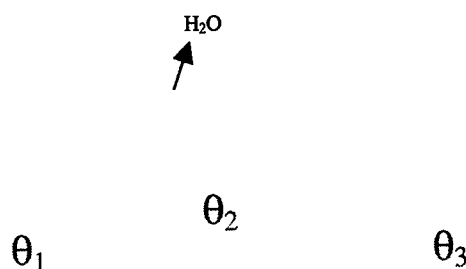
F.

Essai d'élaboration et de validation d'un modèle de connaissance des capteurs de gaz

1. CAS D'UN SEUL GAZ

Afin d'établir le modèle cinétique, nous avons été amené à poser quelques hypothèses qui sont notamment:

- Etat stationnaire
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents
- Les produits de désorption, classiquement du dioxyde de carbone et de l'eau, sont assimilés à une seule espèce Y.
- Les réactions inverses sont supposés suffisamment lentes pour être négligées.
- Les concentrations des gaz dans le domaine expérimental sont assimilées aux pressions partielles définies dans les modèles.



Il s'agit ici d'une déshydratation qui s'applique plutôt à l'éthanol à basse température (<300°C) mais des mécanismes équivalents d'oxydation peuvent être proposés.

Si θ_1 et θ_2 sont des taux d'occupation des sites (voir schéma), les vitesses s'écrivent :

| | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| v_1 : adsorption | $v_1 = k_a(1 - \theta_1 - \theta_2)P$ | (P=pression partielle) |
| v_2 : création B^+ & e^- | $v_2 = k_1\theta_1$ | |
| v'_2 : Désorption directe | $v'_2 = k'_a\theta_1$ | |
| v_3 : recombinaison | $v_3 = k_2\theta_2[e^-]$ | |

A l'état stationnaire, on a alors :

$$\begin{cases}
 d\theta_1/dt = v_1 - v_2 - v'_2 = k_a(1 - \theta_1 - \theta_2)P - k_1\theta_1 - k'_a\theta_1 = 0 \\
 d\theta_2/dt = v_2 - v_3 = k_1\theta_1 - k_2\theta_2[e^-] = 0 \\
 \text{La conductivité s'écrit : } \sigma = \alpha[e^-]
 \end{cases}$$

1.1. Modèle isotherme

1.1.1. Cas le plus simple :

- Toute la conductivité est due à la réaction (forte conduction), soit $\theta_2 = [e^-]$
- Le recouvrement est faible soit θ_1 et $\theta_2 \ll 1$

On a alors : (1)

1.1.2. Supprimons l'hypothèse de faible recouvrement :

Il vient alors : (2)

Supprimons enfin l'hypothèse de forte conduction :

Soit σ_e la conduction lorsque $P=0$: $\sigma_e = \alpha[e^-]_e$

Donc et

Mais comme généralement $\sigma_e \ll \sigma$, cette loi est difficile à vérifier.

Pour toute la suite des calculs, nous prendrons comme valeur de conductivité expérimentale $\sigma - \sigma_e$

1.1.3. Autre hypothèse simplificatrice possible : activité de $[e^-] = 1$ (solvant)

On trouve alors : si faible recouvrement : loi en P

Ou : si recouvrement : loi en

1.2. Influence de la température :

Les constantes cinétiques k_1 , k_a et k'_a peuvent s'écrire sous la forme :

où k_i^0

est le facteur de fréquence et E_i l'énergie d'activation.

En reportant ces expressions dans (2), on obtient :

Des ordres de grandeur des valeurs numériques de la plupart des k_i^0 et des E_i ont été estimées dans la thèse de breuil [11] pour l'éthanol (calcul ou expériences de thermodésorption) :
 $K_a^0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$, $E'_a = 55 \text{ kJ}$, $k_1^0 = 10 \text{ s}^{-1}$, $E_1 = 20 \text{ kJ}$, $E_a = 15 \text{ kJ}$, $k_a^0 = 10^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$

2. CAS DES MELANGES

2.1. Modélisation :

Soient 2 composés X et Y, de pressions partielles P_X et P_Y , leurs taux d'occupation de sites seront représentés par θ_i et ϕ_i , les constantes cinétiques par k_i et q_i , avec les mêmes notations indicielles que dans la première partie.

On peut, comme dans la première partie, écrire à l'état stationnaire :

$$\begin{cases} d\theta_1/dt = k_a(1-\theta_1-\theta_2-\phi_1-\phi_2)P_X - k_1\theta_1 - k'_a\theta_1 = 0 \\ d\theta_2/dt = k_1\theta_1 - k_2\theta_2[e^-] = 0 \\ d\phi_1/dt = q_a(1-\theta_1-\theta_2-\phi_1-\phi_2)P_Y - q_1\phi_1 - q'_a\phi_1 = 0 \\ d\phi_2/dt = q_1\phi_1 - q_2\phi_2[e^-] = 0 \end{cases}$$

Appelons σ_X et σ_Y les conductivité en présence des 2 espèces pures sous une pression partielle P_X et P_Y et calculons la conductivité σ_{X+Y} lorsque les 2 espèces sont présentes ensemble avec les mêmes pressions partielles :

Examinons encore les différents cas, par complexité croissante :

1 : faible recouvrement ($1-\theta_1-\theta_2-\phi_1-\phi_2 \neq 1$) et activité de $[e^-] = 1$:

Les 2 groupes d'équations sont indépendants, il y a additivité :

$$\sigma_{X+Y} = \sigma_X^0 + \sigma_Y^0 = \alpha P_X + \beta P_Y$$

(Nous notons σ_X^0 et σ_Y^0 les conductivités « partielles » pour cette hypothèse)

2 : activité $[e^-]=\theta_2 + \phi_2$:

3 : activité de $[e^-] = 1$ et recouvrement :

4 : activité $[e^-]=\theta_2 + \phi$ et recouvrement :

Nom : Nicolas PERDREAU

Titre : Application des méthodes d'analyse multivariées à la détection quantitative de gaz par microcapteurs à base de dioxyde d'étain.

Spécialité : Génie des Procédés

| | | |
|--------------------|-------------------------|----------------------|
| Mots clés : | Capteurs de gaz | Sélectivité |
| | Dioxyde d'étain | Chimométrie |
| | Cycle thermique | Partial Least Square |
| | Conductivité électrique | Réseaux de neurones |

Résumé :

La conductivité électrique du dioxyde d'étain varie en fonction de la température du matériau, de la nature et de la concentration de gaz environnant. Ce travail de thèse montre que le traitement par les méthodes d'analyse multivariées des signaux de conductance électrique d'un seul capteur, obtenus en descente de température, permet la détermination de concentrations de mélanges binaires ou ternaires d'éthanol (0-80ppm), de monoxyde de carbone (0-300ppm) et de méthane (0-1000ppm).

Une partie de cette étude a été consacrée à la conception et à la réalisation d'un banc automatique de tests permettant l'acquisition des conductances électriques de quatre capteurs en cycle thermique et sous cycles gazeux. Elle a aussi mis en évidence des effets (humidité,...) pouvant perturber la mesure.

Deux technologies de fabrication de capteur ont été utilisées en vue d'obtenir des signatures, conductance fonction de la température, distinctes pour chaque gaz, assez reproductibles d'un capteur à l'autre et suffisamment stables dans le temps pour permettre l'exploitation des signaux par les méthodes d'analyse multivariées: dioxyde d'étain sous forme de couches minces obtenues par évaporation réactive, ou sous forme de barreaux de poudre frittée.

Dans une dernière partie, il a été montré que la détermination quantitative de gaz par l'application des méthodes de chimométrie était possible bien que la relation entre les conductances électriques d'une part, les températures et les concentrations d'autre part était non linéaire. D'ailleurs, la modélisation avec la méthode "Partial Least Square" et un pré-traitement permet d'obtenir des performances comparables à celles obtenues avec les réseaux de neurones.

Enfin, un système autonome de démonstration a été réalisé en utilisant l'ensemble des optimisations mis en évidence dans cette dernière partie. Des prédictions en conditions réelles ont montré de bonnes corrélations avec les mesures effectuées par des analyseurs classiques de gaz.